

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA

**ACEROS SINTERIZADOS MODIFICADOS  
CON ALEACIONES MAESTRAS:  
PARÁMETROS QUE AFECTAN A LA  
FORMACIÓN DE LA FASE LÍQUIDA**

AUTORA: ELSA CHOLBI JARA

DIRECTORAS: ELENA BERNARDO  
MÓNICA CAMPOS

LEGANÉS, OCTUBRE 2014



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer este proyecto a todas las personas que lo han hecho posible y sin las que mi paso por la universidad no hubiera sido lo mismo:

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis tutoras por darme la oportunidad de realizar este proyecto y confiar en mis capacidades para llevarlo a cabo. En primer lugar quiero dar las gracias a Elena, porque siempre has estado disponible para todo lo que necesitara, y tu optimismo e ilusión han supuesto para mí un gran apoyo y motivación en la realización del proyecto. Me siento muy afortunada de haber podido trabajar a tu lado porque contigo he aprendido muchísimo. También quisiera agradecer a Mónica todos sus consejos, ideas y aportaciones a lo largo de este trabajo, siempre han sido de gran interés y ayuda para mí. Además, fue gracias a ti como llegó este proyecto a mis manos.

Gracias a la universidad y a todos los profesores que no solo saben enseñar conocimientos, sino que también saben transmitir la ilusión y entusiasmo que sienten por ellos. Estoy muy agradecida por todo lo que me habéis enseñado y cómo lo habéis hecho porque, sin duda, han sido las mejores asignaturas de la carrera.

A mis amigos y compañeros de la universidad. Chicos, sois muchos y no sé si podré mencionaros a todos, pero los ratos que hemos pasado juntos lo merecen: Carlos, Tamara, Miguel, Mariana, Rubén, Coral, Nacho... Guille, Javi, Víctor, Juan... Tampere no hubiera sido lo mismo sin vosotros... Lucía, ya han pasado muchos años desde el primer día de universidad y desde hemos entonces hemos estado siempre juntas: clases de todo tipo, laboratorios, días enteros de biblioteca y otros tantos menos productivos, exámenes que parecía que nunca acabarían... ¡Y al fin lo hemos conseguido! No importa lo lejos que estemos, sabes que para mí siempre has sido y serás un gran apoyo, una gran amiga... una hermana.

Al resto de mis amigos, gracias por vuestro apoyo incondicional y vuestra paciencia. Sé que no me he dejado ver mucho últimamente y no ha sido por falta de ganas, pero espero que podamos compensarlo a partir de ahora.

A mis compañeros en Airbus Group. No es fácil compaginar estudios y trabajo pero con vosotros se lleva mucho mejor, vuestros ánimos y buen humor me han ayudado mucho estos meses.

Por último, quiero agradecer especialmente a mi familia el enorme esfuerzo que han hecho para que yo pudiera llegar hasta aquí. A mis padres y a mi hermana, gracias por vuestro apoyo durante todos estos años y por creer en mí en todo momento, sin vosotros nada de esto hubiera sido posible. Os quiero.

Elsa



## ÍNDICE

---

ÍNDICE.....	1
RESUMEN .....	3
ABSTRACT .....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida .....	7
1.1.1. Definición y ventajas frente a otros métodos de aleación .....	7
1.1.2. Aleaciones maestras Cu-Ni-Si .....	7
1.1.2.1. Cobre como formador de la fase líquida .....	8
1.1.2.2. Níquel como formador de la fase líquida .....	9
1.1.2.3. Silicio como formador de la fase líquida .....	9
1.2. Sinterización de aceros con fase líquida .....	10
1.2.1. Ventajas y limitaciones .....	10
1.2.2. Parámetros de control de la sinterización con fase líquida .....	11
1.2.2.1. Solubilidad .....	11
1.2.2.2. Carácter disolutivo de la fase líquida .....	14
1.2.2.3. Mojabilidad y ángulo de contacto .....	14
1.2.2.4. Ángulo diedro.....	15
1.2.2.5. Atmosferas de sinterización .....	16
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVO .....	19
3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL .....	21
3.1. Proceso experimental .....	21
3.2. Materiales.....	21
3.3. Consolidación de los aceros sinterizados.....	22
3.3.1. Preparación del polvo y compactación de las piezas en verde.....	22
3.3.2. Sinterización de las piezas en el dilatómetro .....	23
3.4. Técnicas de caracterización .....	24
3.4.1. Distribución de tamaños de partícula .....	24
3.4.2. Microscopía Óptica de Barrido (SEM) .....	24
3.4.3. Densidad.....	25
3.4.4. Análisis microestructural de los aceros sinterizados.....	25

4. RESULTADOS .....	29
4.1. Caracterización del polvo de las aleaciones maestras .....	29
4.2. Efectos de la formación de la fase líquida en el comportamiento dimensional de los aceros.....	31
4.2.1. Efecto del carácter disolutivo de la aleación maestra .....	34
4.2.2. Efecto del tamaño de partícula .....	36
4.2.3. Efecto de la atmósfera de sinterización.....	37
4.3. Efectos en la microestructura final de los aceros sinterizados.....	40
4.3.1. Densidad.....	40
4.3.2. Porosidad.....	42
4.3.3. Análisis metalográfico.....	45
5. CONCLUSIONES.....	51
6. SUGERENCIAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	53
ANEXO .....	55
ÍNDICE DE IMÁGENES.....	57
ÍNDICE DE TABLAS.....	59
REFERENCIAS .....	61

## RESUMEN

---

El procesado de aceros por vía pulvimetalúrgica ofrece la posibilidad de desarrollar en serie componentes con elevadas prestaciones y buenas tolerancias dimensionales a un coste menor que otras tecnologías de fabricación. El desarrollo e introducción de nuevos sistemas de aleación más competitivos que permitan una reducción del contenido en elementos de aleación y, a la vez, mantengan e incluso mejoren el nivel de propiedades es uno de los retos más importantes de dicha tecnología. En este sentido, uno de los últimos avances más importantes ha sido el desarrollo y optimización de nuevos sistemas de aleación como las aleaciones maestras, que consisten en la incorporación de elementos de aleación en forma de polvo muy concentrado y que es mezclado con el polvo base del acero con el fin de proporcionar la composición química, microestructura y nivel de propiedades tras la sinterización. Esta técnica de aleación aporta grandes ventajas, ya que su composición puede diseñarse para favorecer la formación de la fase líquida durante la sinterización y además, permite un ajuste muy fino tanto de la composición química como de las propiedades finales del acero.

En este proyecto se estudia la adición de cobre, níquel y silicio como elementos de aleación de un acero en forma de aleación maestra. Para ello, se emplean dos aleaciones maestras con diferente composición química y distintas características: una aleación maestra base cobre y otra base níquel. Ambas aleaciones maestras son formadoras de fase líquida transitoria durante la sinterización y su principal diferencia es el carácter disolutivo que presentan en contacto con Fe. De este modo, las aportaciones tanto al proceso de sinterización como a las propiedades finales de las piezas dependerán de la aleación maestra utilizada en cada caso, así como de otras condiciones que también forman parte del objeto de estudio de este proyecto, como son la atmósfera de sinterización y el tamaño de partícula de la aleación maestra.

Mediante la variación y el estudio de estos parámetros se pretende evaluar cómo afectan estos factores a la formación de la fase líquida durante la sinterización de los aceros, así como de sus consecuencias en el comportamiento dimensional y la microestructura de los compactos finales. Para ello, se han realizado diversos ensayos de dilatometría y análisis dimensional combinando los distintos factores variables y analizando los efectos de los elementos de aleación en función de su estequiometría. Además, se ha llevado a cabo un estudio metalográfico para la caracterización de las microestructuras y un análisis de porosidad para cuantificar la densificación de las piezas durante el proceso de sinterización.

**Palabras clave:** aceros sinterizados con Cu-Ni-Si, aleación maestra, tamaño de partícula, carácter disolutivo, atmósfera de sinterización, dilatometría.





## **ABSTRACT**

---

Steels manufacturing by means of Powder Metallurgy Technology offers the possibility to obtain components with high features and proper dimensional tolerances with lower costs than other manufacturing methods. One of the most important targets of this technology is the creation of new alloy techniques that allows lower content in alloy elements without a properties detriment. Following this trend, master alloy development has been an important innovation as alloy technique in this field. This method consists in adding alloy powder with high concentration to iron base powder before pressing. Main advantage of master alloy steels is the chemical composition of the alloy powders, which can be accuracy designed to improve liquid phase formation during sintering process and final properties of the steel.

This project studies the addition of Cooper, Nickel and Silicon as master alloy elements of sintering steels. Two different master alloys, both with the same components but different composition, are used in order to study the influence of diverse sintering parameters over the liquid phase formation and steels characteristics. Both of master alloys are transient liquid phase formers, but their dissolutive capacities are different. Hence, sintering process and final steel properties depend on not only master alloy composition, but also other factors like sintering atmosphere and particle size of the master alloy.

The influence of these parameters over the liquid phase formation and steels properties is desired to be studied through factors variation and steels testing. In order to achieve the project goal, several dilatometric tests and dimensional analysis have been performed in the steels. Some sintering parameters and its effects on the specimens have been assessed to study dimensional changes and microstructures obtained.

**Keywords:** sintering steels, Copper, Nickel, Silicon, master alloy, particle size, dissolutive liquid phase, sintering atmosphere, dilatometry.



## 1. INTRODUCCIÓN

---

### 1.1. Aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida

#### 1.1.1. Definición y ventajas frente a otros métodos de aleación

El concepto de aleación maestra define una técnica de aleación pulvimetalúrgica, en la que el polvo base de hierro se mezcla con un polvo de alto contenido en elementos de aleación; dicha mezcla se sinteriza obteniendo un material final con la composición, microestructura y propiedades deseadas.

En cuanto a los beneficios que aporta el uso de aleaciones maestras frente a otros sistemas de aleación, se pueden identificar numerosas ventajas:

- La introducción de elementos de aleación con elevada afinidad por el oxígeno, como por ejemplo el silicio, es posible debido a que su actividad química se ve reducida cuando se encuentra formando una aleación con elementos menos sensibles a la oxidación.
- Permite diseñar aleaciones con fines específicos, como la formación de fase líquida para promover la activación del proceso de sinterización y la difusión de elementos.
- Mantiene la compresibilidad del polvo base.
- Es una técnica muy flexible ya que, a partir de una única aleación maestra, se pueden fabricar piezas con un amplio rango de propiedades en función de la cantidad de aleantes y el polvo base empleado.

A pesar de estas ventajas, sigue existiendo el riesgo de que se produzcan segregaciones o aglomeraciones de las partículas de aleación maestra, especialmente cuando el tamaño de partícula es pequeño, ocasionando heterogeneidades en el material. Este fenómeno se puede minimizar utilizando otras técnicas como la unión orgánica [1].

#### 1.1.2. Aleaciones maestras Cu-Ni-Si

Las aleaciones maestras objetivo de este proyecto están compuestas por tres elementos de aleación que son cobre, níquel y silicio; cuyas características principales han sido definidas individualmente con anterioridad.

En conjunto, estos tres elementos forman aleaciones maestras en las que se mantienen sus beneficios y se compensan parte de sus inconvenientes, mejorando las cualidades generales de la aleación:

- La adición de silicio corrige considerablemente la mojabilidad del cobre sobre las partículas de Fe cuando no existen agentes reductores en la atmósfera o en la fase sólida, alcanzando valores muy favorables de ángulo de contacto entre las fases sólido-líquido [2].

- La presencia de elementos con baja afinidad por el oxígeno en la mezcla permite la adición del silicio como elemento de aleación, reduciendo su tendencia a formar óxidos estables. En cualquier caso, las aleaciones maestras con alto contenido en silicio, deberán seguir manteniendo altas temperaturas de sinterización con el fin de minimizar al máximo este efecto [3].
- El silicio favorece la activación de la sinterización debido a su condición de elemento alfégeno.
- Las propiedades finales del material serán considerablemente mejores, ya que los tres elementos promueven el endurecimiento por solución sólida de la red cristalina del hierro.

Se puede concluir que las aleaciones maestras estudiadas en este proyecto reúnen unas características de mojabilidad y solubilidad satisfactorias para la sinterización de aceros en fase líquida. Asimismo, y en función de los efectos aportados por los aleantes anteriormente descritos, es de esperar que las propiedades finales de las piezas respondan a unos patrones determinados en cuanto a comportamiento dimensional, microestructura y el resto de cualidades analizadas.

#### **1.1.2.1. Cobre como formador de la fase líquida**

El cobre es un elemento de aleación gammágeno, es decir, disminuye la temperatura del eutectoide en el diagrama Fe-C ampliando el dominio de la austenita ( $\gamma$ -Fe). Sus características le permiten ser un elemento muy común en la industria pulvimetalúrgica por tres motivos principales:

- Su baja afinidad por el oxígeno disminuye el riesgo de formación de óxidos en el polvo y durante la sinterización.
- Su temperatura de fusión en torno a los 1083°C es considerablemente baja dentro del rango de los metales, lo que le convierte en un elemento ideal para la formación de fase líquida a las temperaturas de sinterización ordinarias (entre 1120 y 1250°C). Por ello, se puede considerar que el cobre es un activador de la sinterización; aunque debido a su baja velocidad de difusión, el efecto de la aleación queda en la parte superficial y los bordes de grano sin llegar a difundir al interior de las partículas, generando un endurecimiento de los cuellos de sinterización y otras zonas débiles del material.
- Genera un efecto endurecedor al entrar en solución sólida con el hierro y ocupar parte de sus posiciones en la red cristalina, mejorando las propiedades mecánicas finales.

No obstante, el uso del cobre en la pulvimetalurgia provoca un efecto negativo en el comportamiento dimensional de la pieza. La dilatación de las probetas durante la sinterización al formarse la fase líquida, junto con la deformación de la red cristalina del hierro cuando el cobre entra en solución sólida, generan un hinchamiento de la muestra.

Estos efectos se pueden minimizar mediante la adición de otros elementos como el grafito o níquel, favoreciendo así la estabilidad dimensional del material [4]. Otro efecto secundario de la fase líquida es la formación de la porosidad secundaria, que se crea cuando el fundido abandona las posiciones de las partículas de cobre primitivas y se ve favorecido con el fenómeno de difusión. Lejos de eliminarse, este efecto se puede al menos minimizar con el uso de partículas de aleación más pequeñas [5] [6].

#### **1.1.2.2. Níquel como formador de la fase líquida**

Al igual que el cobre, el níquel es un elemento de aleación gammágeno y provoca un descenso en la temperatura de la transformación austenítico-ferrítica. Sin embargo, la estabilización de la austenita inhibe la difusión de este elemento en la red de hierro generando microestructuras muy heterogéneas. Con el fin de minimizar este efecto, el níquel se añade habitualmente en forma de polvo muy fino y se sinteriza a alta temperatura durante tiempos más largos para promover los fenómenos de difusión.

Las razones principales que llevan a emplear este elemento como aleante en la pulvimetalurgia son dos:

- Su baja afinidad por el oxígeno.
- Mejora las propiedades mecánicas del acero, en concreto de la resistencia a fatiga, debido a la formación de austenita retenida y martensita en las microestructuras finales. Este fenómeno se ve favorecido con la presencia del carbono, que promueve la difusión del níquel y potencia la mejora de las propiedades.

Pese a sus ventajas, la mejora de propiedades ofrecida por el níquel es inferior a las logradas por otros elementos de aleación tales como el cobre, lo que hace que se añadan juntos frecuentemente. Esto se debe a la mayor solubilidad del cobre en la red cristalina del hierro, ya que ambos tienen diámetros atómicos más similares entre si en comparación con el níquel, y a la formación en la microestructura de la llamada martensita de níquel, que es ligeramente más dura que la ferrita [7].

#### **1.1.2.3. Silicio como formador de la fase líquida**

El silicio es un elemento de aleación alfégeno por lo que, al contrario que el cobre y el níquel, estabiliza la ferrita ( $\alpha$ -Fe). Su uso en la pulvimetalurgia ofrece numerosas ventajas, aunque algunas de ellas conllevan ciertos inconvenientes:

- Debido a su carácter alfégeno, el silicio produce una mayor activación del proceso de sinterización. Sin embargo, la sinterización en presencia de silicio requiere muy altas temperaturas ( $\approx 1300^{\circ}\text{C}$ ) debido a su alta afinidad por el oxígeno, que favorece la formación de óxidos muy estables y difíciles de reducir durante la sinterización.

- Proporciona un elevado endurecimiento por solución sólida en la microestructura y una mejora de las propiedades mecánicas del material.
- Es un elemento aleación de gran disponibilidad y bajo coste [3].

## **1.2. Sinterización de aceros con fase líquida**

La sinterización de aceros con fase líquida es una técnica pulvimetalúrgica que ofrece la posibilidad de fabricar piezas a partir de polvos metálicos compactados y sometidos a un proceso térmico posterior. Dicho proceso térmico tiene lugar en presencia de una fase líquida que puede tener un carácter permanente o transitorio [8].

Esta fase líquida activa la sinterización favoreciendo una rápida difusión de las partículas de aleación a través de la microestructura del acero y promoviendo la densificación de la pieza. Si la fase líquida es de carácter transitorio, su composición cambia a lo largo del proceso de sinterización y se consume por solución-sólida, de tal manera que a partir de este momento la homogeneización de la microestructura tiene lugar en estado sólido [9].

### **1.2.1. Ventajas y limitaciones**

En primer lugar, la existencia de una fase líquida permite obtener diferentes microestructuras para una misma muestra en función de los parámetros que condicionan la difusión y solidificación del fundido. De este modo, se pueden definir cualidades del material tales como el tamaño y la morfología de granos y poros; características que por otros métodos son muy difíciles o incluso imposibles de controlar. Además, la fase líquida mejora sustancialmente los ratios de transporte de masa, responsables del crecimiento de grano y la densificación durante el sinterizado. La posibilidad de calibrar estas características junto con el fino ajuste de las composiciones estequiométricas en pulvimetalurgia, permiten la obtención de propiedades finales altamente ajustadas a los requerimientos diseñados.

Asimismo, la elección de determinados parámetros de control permite obtener efectos concretos que ayuden a la mejora de propiedades finales del material, como por ejemplo, una reducción más eficiente de los óxidos superficiales mediante el uso de atmósferas reductoras.

Por estos motivos, la sinterización con fase líquida resulta ventajosa para la fabricación de numerosas piezas y, en algunos casos, el único método viable; como por ejemplo, para la fabricación de aceros de herramientas y otros materiales con alta dureza [1].

Sin embargo, se pueden identificar ciertos factores que afectan negativamente a la sinterización en fase líquida y que, por tanto, pueden suponer un impedimento a la hora de considerarla como posible método de fabricación. Sin duda alguna, el inconveniente más importante de esta técnica es su efecto en la estabilidad dimensional del acero.

La formación y distribución de la fase líquida a través de la microestructura provoca cambios dimensionales en la pieza que, de no ser debidamente compensados, pueden ocasionar distorsiones importantes afectando a las tolerancias dimensionales del componente [9].

## 1.2.2. Parámetros de control de la sinterización con fase líquida

Existen numerosos fenómenos que influyen en la formación de la fase líquida y su progreso a lo largo de la sinterización, la mayoría de los cuales pertenecen al marco cinético y termodinámico de las reacciones. A continuación, se hace una breve introducción de los más representativos de acuerdo a las características de este proyecto.

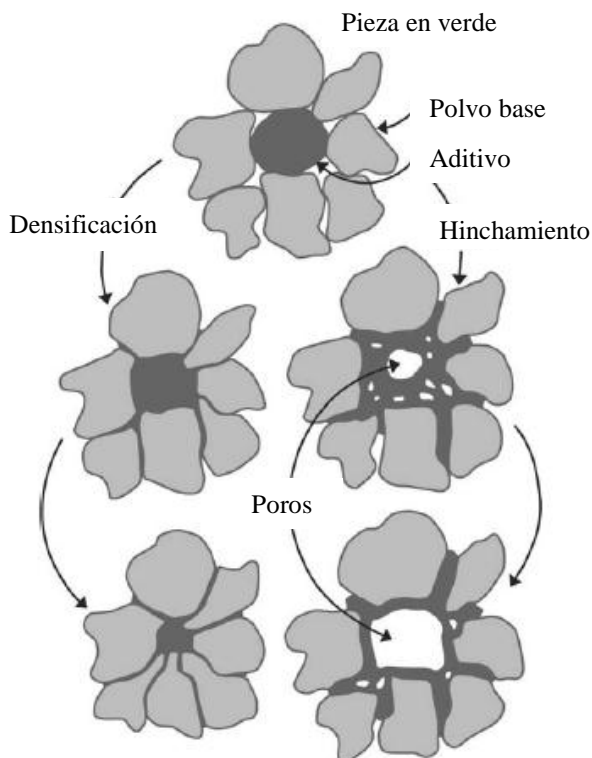
### 1.2.2.1. Solubilidad

La solubilidad es un fenómeno relacionado con la interacción entre partículas de dos fases distintas; dicho de otro modo, la solubilidad define el grado de actividad química entre la fase líquida y la fase sólida. La Tabla 1.1. recoge un resumen que relaciona los grados de solubilidad entre dos fases con los comportamientos correspondientes durante una sinterización con fase líquida.

**Tabla 1.1. Comportamiento de un compacto durante la sinterización con fase líquida en función de la solubilidad entre fases [11]**

		SOLUBILIDAD DE LA FASE SÓLIDA EN LA FASE LÍQUIDA	
		Baja	Alta
SOLUBILIDAD DE LA FASE LÍQUIDA EN LA FASE SÓLIDA	Baja	Densificación limitada Reagrupamiento de partículas	Densificación intensiva
	Alta	Hinchamiento Fase líquida transitoria	Hinchamiento y densificación

En el campo de la pulvimetalurgia, la solubilidad de la fase sólida en el fundido es la que capta mayor interés, ya que favorece la densificación intensiva de las piezas cuando es alta. Por otro lado, la solubilidad de la fase líquida en el sólido debe mantenerse baja debido a que causa hinchamientos en las piezas y la formación de porosidad secundaria (ver Figura 1.1.).



**Figura 1.1.** Esquema de las diferentes estructuras que se pueden formar en la sinterización con fase líquida, donde la densificación está asociada con el transporte de masa del sólido al líquido (izquierda) y el hinchamiento con fundidos solubles en fases sólidas (derecha) [10]

La principal diferencia entre estos dos tipos de solubilidad es la dirección en la que se produce el flujo de masa. En el caso de un sólido soluble en la fase líquida, se fomenta la difusión de las partículas durante el sinterizado, favoreciendo la densificación y la homogeneización de la pieza sin reducir la fracción de volumen del fundido; efecto que sí ocurre con el flujo de masa contrario, que además, provoca un hinchamiento del material y no favorece la reagrupación de átomos [11].

Este fenómeno es el responsable de los sucesivos cambios dimensionales sufridos por los aceros durante el proceso de sinterización e implica la necesidad de cuantificar y minimizar este efecto con el objetivo de cumplir las tolerancias más exigentes. En la Figura 1.2. se puede observar un ciclo de sinterización en el que están señalados los puntos principales que definen las etapas más críticas para el comportamiento dimensional de un acero sinterizado en presencia de fase líquida transitoria.



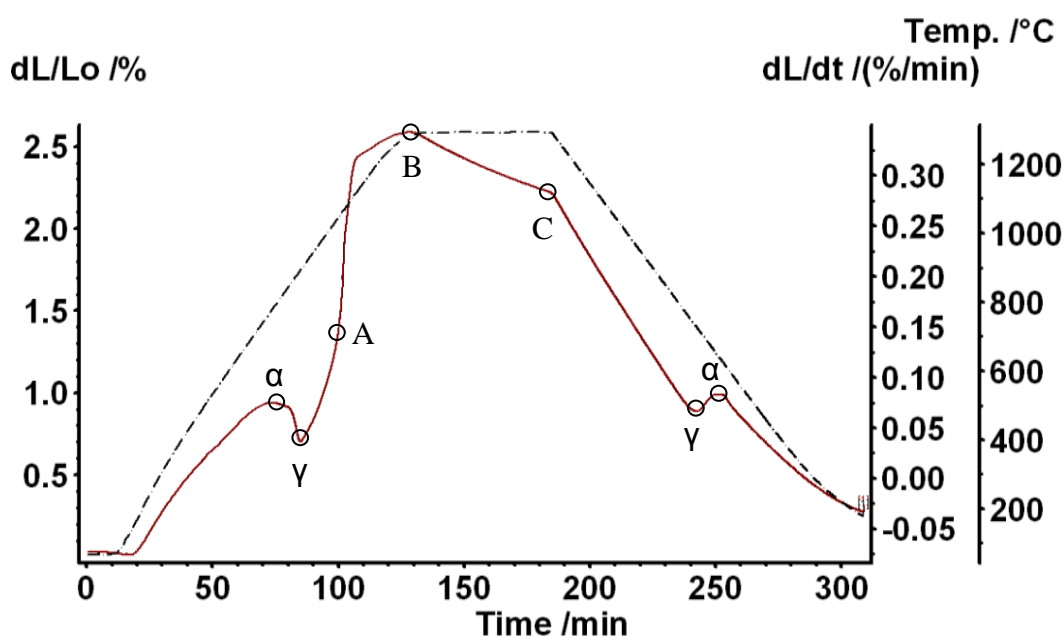


Figura 1.2. Principales cambios dimensionales durante la sinterización [Curva dilatométrica perteneciente al trabajo]

En un principio, el aumento de temperatura provoca un hinchamiento del material causado por la propia dilatación térmica; con la única interrupción de una pequeña contracción a los 780 °C debido a la transformación alotrópica de ferrita en austenita (del punto  $\alpha$  al  $\gamma$ ). Dicho cambio dimensional se debe a la diferente organización de los átomos en cada una de las distintas fases del acero, pasando de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) a una cúbica centrada en las caras (FCC).

El hinchamiento del material continúa hasta alcanzar el punto A, donde se inicia la formación de la fase líquida, y se acentúa hasta B donde comienza el tramo isoterma. En esta etapa (B-C), en la que se producen fenómenos de difusión y reagrupación cuyo balance final conlleva a una contracción de la pieza. Este balance viene determinado por la solubilidad entre fases, siendo la difusión de partículas sólidas en el fundido la que genera mayor densificación y, por tanto, la más interesante en la fabricación de aceros pulvimetalúrgicos.

Durante la etapa de enfriamiento se produce una contracción térmica hasta la recuperación de la temperatura inicial. Al igual que en la rampa de calentamiento, el cambio alotrópico del acero de austenita a ferrita es la causa de un nuevo cambio dimensional, originando en esta ocasión un último hinchamiento de la pieza [12].

Por último, cabe destacar que para un mismo material, una microestructura con granos pequeños presenta mejor solubilidad que con granos grandes debido a la mayor superficie específica del sólido, que aumenta el área de interacción entre fases [11].

### 1.2.2.2. Carácter disolutivo de la fase líquida

El carácter disolutivo de un líquido es la capacidad de sus componentes para disolver otra fase distinta. Esta característica es de vital importancia en este proyecto, pues se define como una de las diferencias principales entre las dos aleaciones maestras que se van a estudiar.

El carácter disolutivo influye en numerosos fenómenos como la difusión y la densificación, así como en las características finales de la microestructura.

Por una parte, influye en la capacidad de distribución del fundido, que se ve favorecida con fases poco disolutivas y que no emplean mucho tiempo en interactuar con las partículas sólidas. Consecuentemente, el líquido tiene a infiltrarse entre los granos, quedando más repartido por todo el material y generando microestructuras más homogéneas. Sin embargo, una mayor tendencia a la difusión también provoca la formación de mayor porosidad secundaria y menor densificación, debido a que la fase líquida abandona los lugares que ocupaba en un principio dejando en su lugar porosidad.

Por otro lado, una alta capacidad de distribución para un líquido no disolutivo implica un peor comportamiento dimensional del material, ya que tenderá a hincharse con la formación de la fase líquida [12] [13].

En cambio, un líquido con carácter disolutivo tiende a disolver los granos sólidos adyacentes, lo que provoca un cambio en su composición y limita su capacidad de distribución.

### 1.2.2.3. Mojabilidad y ángulo de contacto

La mojabilidad y el ángulo de contacto son dos factores altamente relacionados entre sí. El concepto de mojabilidad se define como la capacidad que tiene un líquido de extenderse sobre una superficie sólida. Un líquido tendrá mejor mojabilidad cuanto mayor sea el área de contacto entre las dos fases sólido-líquido. Como es de esperar, este factor depende tanto de la fase líquida como de la fase sólida que se tenga en cada caso, así como del ángulo que formen entre ellas. Este ángulo se denomina ángulo de contacto, que se presenta en la Figura 1.3.

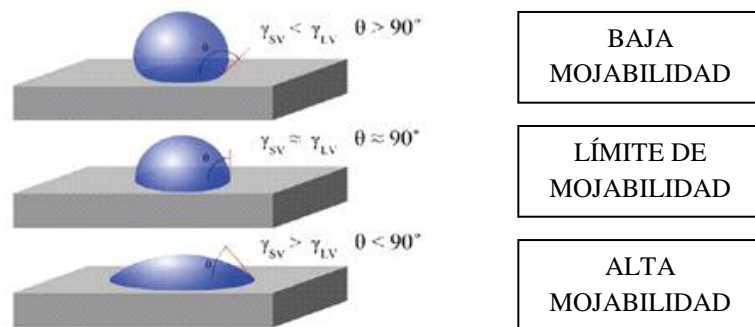
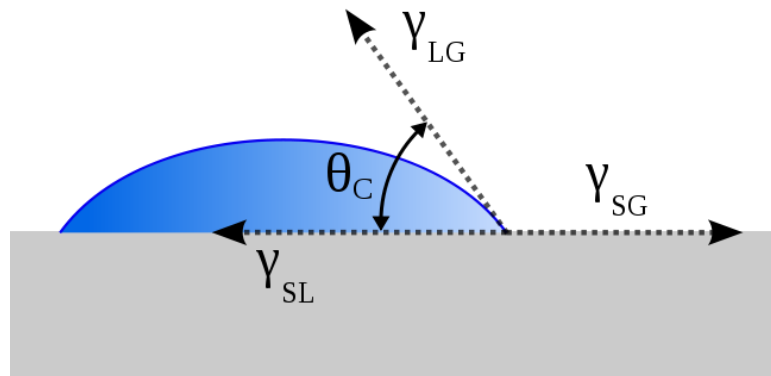


Figura 1.3. Mojabilidad de un líquido en función del ángulo de contacto entre fases [14]

El ángulo de contacto entre dos fases depende de las tensiones superficiales y las interacciones moleculares que se originan en la intercara. En equilibrio, el ángulo de contacto ( $\theta_c$ ) viene determinado por el balance de energías interfaciales, según la ecuación de la Figura 1.4.:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$



**Figura 1.4. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para las fases sólido, líquido y gas/vapor [14]**

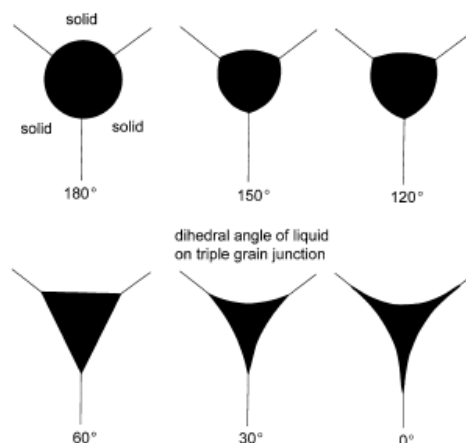
Con esta expresión se puede observar que no solo influyen las interacciones sólido-líquido, sino que la fase vapor juega un papel fundamental. Así, un líquido mojará un sustrato sólido si su tensión superficial con el sólido ( $\gamma_{SL}$ ) es menor que la tensión superficial con la fase vapor ( $\gamma_{LV}$ ); y por tanto, el ángulo de contacto es menor de  $90^\circ$ . Como conclusión, un ángulo de contacto pequeño inducirá a la extensión y distribución de la fase líquida sobre la superficie de las partículas sólidas, favoreciendo los fenómenos de capilaridad y densificación del material. Asimismo, la fase líquida tenderá a ocupar las posiciones de mínima energía, lo que significa un aumento del flujo hacia los granos más pequeños y los poros, además de un impulso al fenómeno de reagrupación de átomos [10].

#### 1.2.2.4. Ángulo diedro

La forma y distribución de fases de un mismo acero sinterizado depende de numerosos aspectos, entre los que destacan la cantidad de fase líquida presente y el ángulo diedro que forma el fundido entre dos bordes de grano.

En el primer caso, las fracciones volumétricas parciales en una sinterización con fase líquida son cambiantes, ya que dependen de la temperatura, pero la suma de todas ellas es siempre igual a la unidad. Durante la etapa de sinterización, que es la que nos ocupa, existen tres fases distintas que son sólido, líquido y poro. La combinación y proporción entre ellas será la que defina las características principales de la microestructura final; como por ejemplo, la esfericidad de los granos y el aumento de la porosidad, que se ven favorecidos a medida que aumenta la fracción de fase líquida.

Por otra parte, el líquido que ocupa los intersticios entre bordes de grano forma lo que se denomina ángulo diedro, que depende de las energías superficiales entre sólido-líquido y sólido-sólido para granos con superficies regulares. La Figura 1.5. muestra gráficamente los ángulos diedros posibles en la intersección entre tres bordes de grano. Como se puede observar, los ángulos más favorables son los más pequeños debido a que, en estos casos, el líquido puede penetrar entre las fronteras de grano y fomentar la densificación del compacto [11] [10].



**Figura 1.5.** Efecto del ángulo diedro sobre un líquido en la intersección de tres bordes de grano [10]

#### 1.2.2.5. Atmosferas de sinterización

Las atmósferas de sinterización hacen referencia al entorno en el que tiene lugar el proceso, cuyo control es vital tanto para la protección de la pieza como para la mejora de sus propiedades. Los distintos tipos de atmósferas se describen a continuación en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Tipos de atmósfera de sinterización según su interacción con el compacto

Tipo de atmósfera	Ejemplos comunes
Inerte	Ar, He, vacío
Reductora	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> , CO
Oxidante	Aire, vapor de agua, CO <sub>2</sub>
Nitrurante	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Carburante	CO, CH <sub>4</sub>

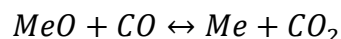
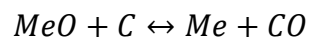
En función del tipo de atmósfera elegido, se pueden conseguir determinados efectos que ayuden a la mejora de propiedades finales del material, como por ejemplo, una reducción más eficiente de los óxidos superficiales mediante el uso de atmósferas reductoras. No obstante, las funciones básicas que cualquier atmósfera debe cumplir son las siguientes:

- Facilitar la eliminación de lubricante.
- Reducir óxidos superficiales para asegurar la correcta formación de cuellos de sinterización.
- Evitar la descarburación y la cementación en la muestra para mantener activo el potencial del carbono.
- Proteger la pieza durante el sinterizado y mantener una presión positiva a la apertura del horno para evitar la entrada de oxígeno.

Con el objetivo de lograr estos efectos, es fundamental controlar la presión parcial del oxígeno. Así, se puede controlar, por ejemplo, la reducción de óxidos superficiales mediante bajas presiones parciales de oxígeno y la continua extracción de productos de reacción del interior del horno.

No obstante, existen ciertos componentes críticos que requieren una atención especial:

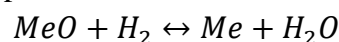
- Vapor de agua: se convierte en un oxidante muy activo a bajas temperaturas.
- CO y CO<sub>2</sub>: el efecto reductor del C a altas temperaturas es muy positivo durante la sinterización. La eliminación de óxidos en presencia de carbono puede dar lugar a diversas reacciones de reducción- oxidación, que comienzan a estar activas a partir de los 700 °C:



No obstante, un mal control de este elemento por debajo de los 600 °C puede conducir a una lluvia de hollín sobre la muestra, ya que la reacción predominante pasa a ser:



- CH<sub>4</sub>: su contenido en hidrógeno le permite reducir óxidos superficiales, aunque puede provocar carburación y deposición de hollines con el aumento de temperatura.
- H<sub>2</sub>: su carácter reductor en torno a los 400 °C es muy favorable para la eliminación de óxidos superficiales:



Con todo esto, es evidente que la elección de la atmósfera de sinterización no solo es un factor importante para el desarrollo del ciclo, sino que también es determinante para las propiedades finales del material [11].



## 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVO

---

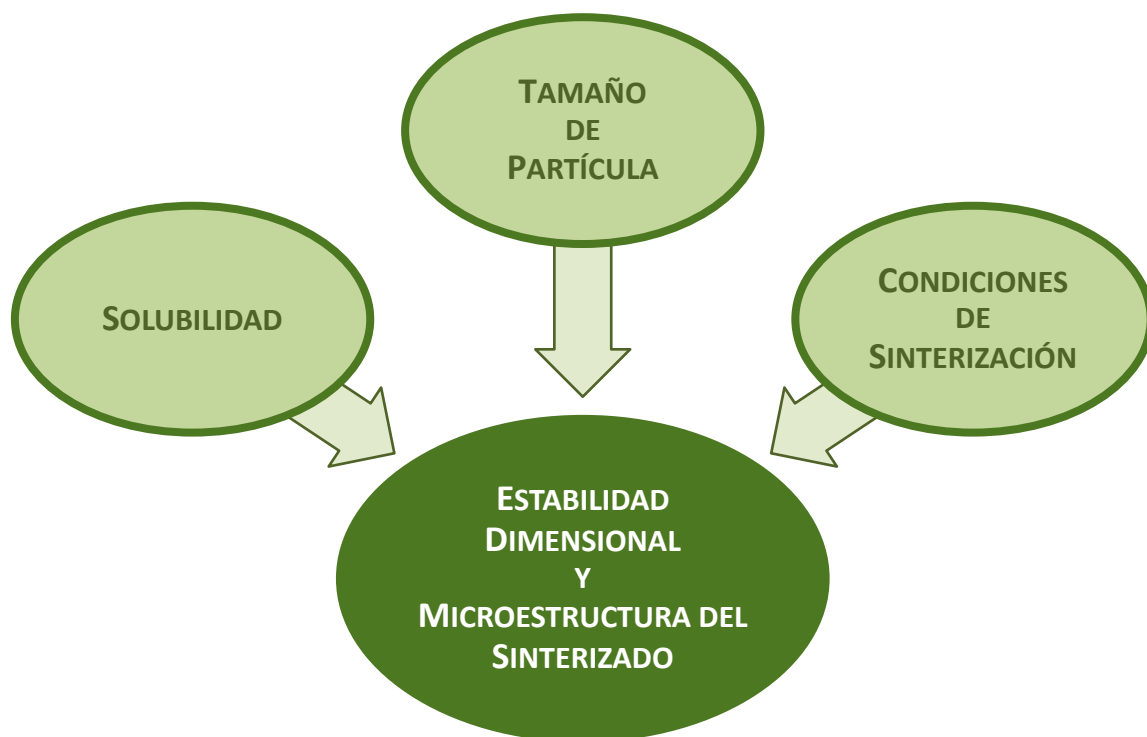
La tecnología pulvimetalúrgica ofrece una amplia variedad de soluciones eficientes en numerosos campos de aplicación y abarca un sector de la producción metalúrgica cada vez más relevante. Su alta capacidad de adaptación para la fabricación de piezas complejas minimiza posteriores fases de mecanizado, reduciendo costes y tiempos de producción. Son, sin embargo, sus propiedades mecánicas las que limitan la aplicación de esta técnica a determinados sectores y productos; que a pesar de ser muy competentes, no pueden competir en mercados en los que se requieren altísimas prestaciones.

Es por ello, que la investigación y desarrollo de nuevos métodos y tipos de aleación en aceros pulvimetalúrgicos es de vital importancia para la mejora de esta tecnología, ya que de ello depende el crecimiento de sus campos de aplicación.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de diferentes parámetros de control en aceros sinterizados con fase líquida sobre la estabilidad dimensional y la microestructura del producto sinterizado. El estudio se realiza con aceros modificados con aleaciones maestras de bajo punto de fusión y en concreto se evalúa la influencia de tres parámetros: el carácter disolutivo del líquido, el tamaño de partícula de la aleación maestra y la atmósfera de sinterización.

Para alcanzar dicho objetivo, se deben tener en cuenta tres factores esenciales a lo largo de este proyecto y que se representan en la Figura 2.1:

- **La sinterización en fase líquida de los aceros y sus efectos derivados sobre el comportamiento dimensional de las piezas sinterizadas.** La transformación y posterior difusión de los aleantes en fase líquida será la principal responsable de los cambios dimensionales durante la sinterización. Este factor es fundamental debido a que condiciona la tolerancia de las piezas y, consecuentemente, el cumplimiento con los requisitos de fabricación.
- **La solubilidad de las aleaciones maestras.** La distinta capacidad disolutiva de las aleaciones maestras jugará otro papel importante en los cambios dimensionales de los aceros durante el sinterizado, acentuándolos o contrarrestándolos dependiendo de la interacción entre elementos, que influye directamente en el balance final de hinchamientos y contracciones sufridos por los aceros.
- **Las condiciones de sinterización óptimas para la obtención de aceros con las máximas propiedades posibles.** En este caso se valorará la variación de las propiedades físicas en función del tamaño de partícula de la aleación maestra y el tipo de atmósfera empleada durante el sinterizado.



**Figura 2.1. Objetivo del proyecto y factores principales**

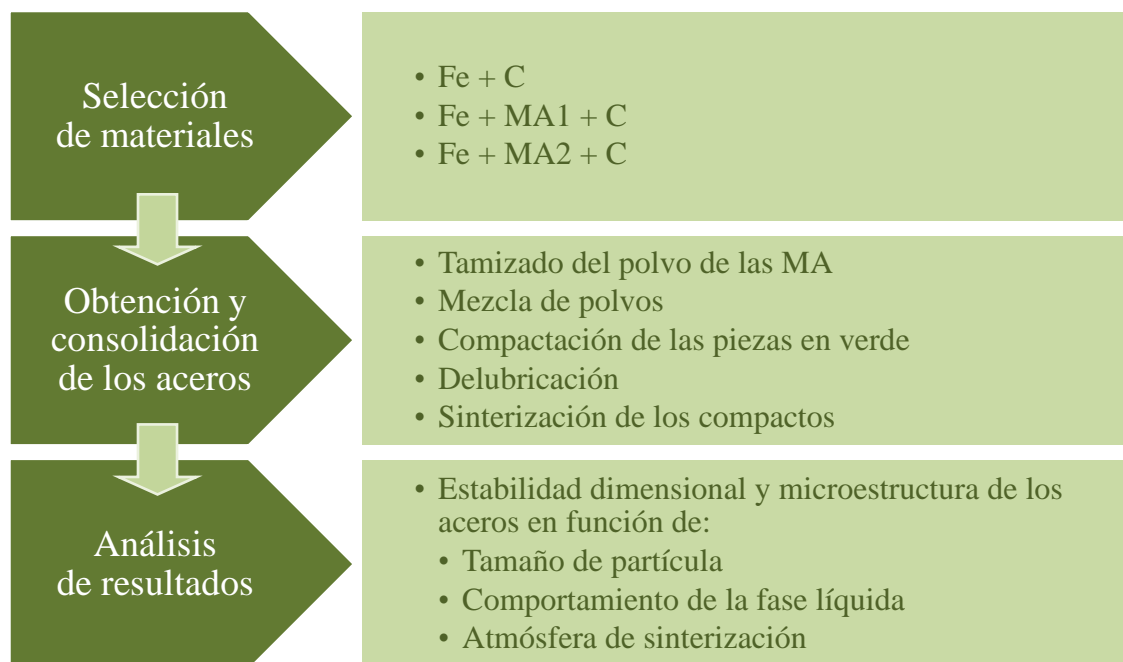


### 3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

En este capítulo se profundizará tanto en los materiales utilizados como en los procesos y técnicas que han sido necesarios a lo largo de la realización de este proyecto.

#### 3.1. Proceso experimental

El proceso experimental utilizado en este trabajo se esquematiza en la Fig. 3.1.



(\*) MA del término inglés *Master Alloy* se usa para designar aleación maestra de ahora en adelante.

**Figura 3.1. Esquema del proceso experimental**

#### 3.2. Materiales

Para la fabricación de las muestras se van a utilizar cuatro materiales básicos en la elaboración de cualquier acero: Fe, elementos de aleación, C y aditivos. Sus características principales se detallan a continuación en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Composición de los polvos de partida utilizados para la obtención de los sinterizados [15] [16] [13] [2] [4] [17]**

Material	Características
Fe	Polvo de hierro atomizado en agua, grado ASC.100.29 Höganäs AB Altamente compresible con presiones de compactación en torno a 750 MPa
Aleaciones Maestras	Polvo de alta pureza atomizado en agua N <sub>2</sub> por Höganäs AB Composición: MA1: 96,7% Cu, 2,1% Ni, 1,2% Si MA2: 3,9% Cu, 84,5% Ni, 11,6% Si
Aditivos	Microcera Höganäs AB Lubricante durante la compactación
C	Grafito UF4 de Kropfmühl Fuente de carbono

### 3.3. Consolidación de los aceros sinterizados

El proceso de fabricación de los aceros se puede dividir en dos partes: una primera etapa de preparación y compactación del polvo y una segunda de sinterización de las piezas.

#### 3.3.1. Preparación del polvo y compactación de las piezas en verde

El primer paso en la elaboración de los aceros es el tamizado del polvo de las aleaciones maestras para asegurar una correcta distribución del tamaño de grano en cada una de las muestras, lo cual es corroborado posteriormente mediante la caracterización de dicho polvo. Para cada aleación maestra se seleccionan dos tamaños de partículas: polvo fino igual o inferior a 20  $\mu\text{m}$  y polvo grueso con tamaño de partícula entre 45 y 75  $\mu\text{m}$ .

Las mezclas realizadas en la segunda etapa se detallan en la Tabla 3.2., donde también aparece la nomenclatura utilizada a lo largo de este proyecto. El tamaño de partícula de cada muestra está indicado por los subíndices 20 y 45, que corresponden al polvo fino y grueso respectivamente. También se ha elaborado una muestra de acero sin aleación maestra para comparar los resultados obtenidos con un patrón de referencia.

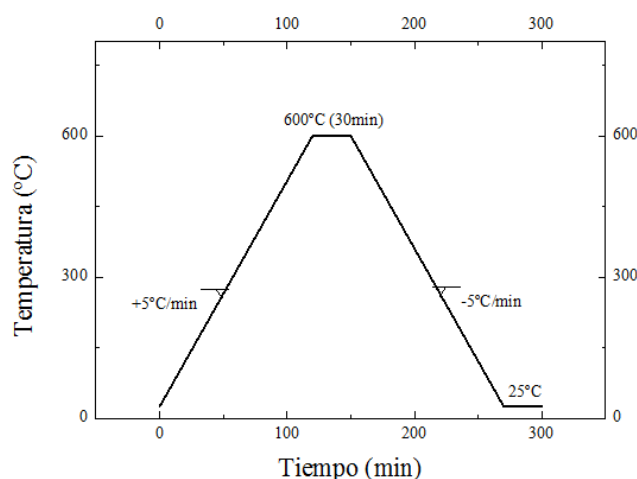
**Tabla 3.2. Composición de los aceros propuestos en este estudio**

Nomenclatura Aceros	Metal base (% peso)		Aditivo (% peso)		
	ASC100.29	MA1	MA2	C-UF4	Microcera
<b>FeC</b> (Referencia)	Bal.	-	-	0.5	0.5
<b>FeC-MA1<sub>20</sub></b> <b>FeC-MA1<sub>45</sub></b>	Bal.	4.0	-	0.5	0.5
<b>FeC-MA2<sub>20</sub></b> <b>FeC-MA2<sub>45</sub></b>	Bal.	-	4.0	0.5	0.5

Por último, se elaboran piezas de dilatometría con dimensiones 28x5x5 mm para cada una de las muestras mediante compactación a 600 MPa en una prensa hidráulica uniaxial.

### 3.3.2. Sinterización de las piezas en el dilatómetro

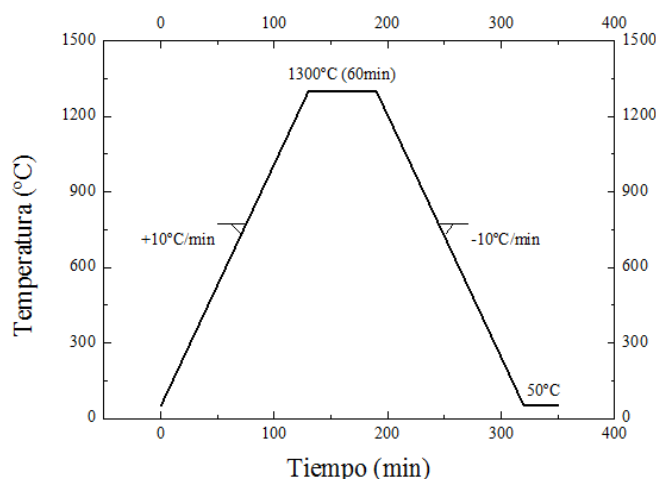
La sinterización de los aceros se lleva a cabo en un dilatómetro para estudiar la variación dimensional de las muestras durante este proceso. Previamente se realiza una etapa de delubricación para eliminar el lubricante de los aceros y evitar la contaminación del dilatómetro. Para ello, las piezas en verde se someten a un ciclo de 30 minutos a 600°C en atmósfera de N<sub>2</sub> tal y como muestra la Figura 3.2.



**Figura 3.2. Ciclo programado de delubricación de las piezas en verde**

Para cada tipo de acero se realizan dos dilatometrías con idénticos parámetros de sinterización (véase la Figura 3.3) y en las que la única diferencia reside en la atmósfera de sinterización empleada. En el primer caso se emplea una atmósfera no reductora

compuesta de Ar cuya función es proteger a la muestra durante la sinterización, mientras que por el otro lado se utiliza una atmósfera reductora que además de proteger, también reduce los óxidos superficiales menos estables que cubren las partículas de Fe favoreciendo el transporte de masa y, a priori, formando mejores uniones entre las partículas. La composición de la atmósfera reductora es 95% N<sub>2</sub> – 5% H<sub>2</sub> (en adelante referida como NH). Ambas atmósferas han sido especialmente elegidas por su carácter inerte o reductor con respecto a los componentes sinterizados.



**Figura 3.3. Ciclo de sinterización de los aceros realizado en el dilatómetro**

### **3.4. Técnicas de caracterización**

Durante este proyecto se han utilizado diferentes técnicas de caracterización de materiales con el objetivo de estudiar las características y propiedades tanto de los polvos seleccionados como de los aceros obtenidos. Los procedimientos seguidos en cada caso se detallan a continuación.

#### **3.4.1. Distribución de tamaños de partícula**

Tras la selección y tamizado de las aleaciones maestras, se ha efectuado un estudio de la distribución del tamaño de partícula para cada muestra de polvo. Para ello se ha realizado un análisis de dispersión en húmedo con el equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

#### **3.4.2. Microscopía Óptica de Barrido (SEM)**

Por otra parte, también se ha estudiado la morfología del polvo con un Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (*Scanning Electron Microscope*). Este tipo de microscopio funciona bajo condiciones de vacío y obtiene imágenes de la pieza a través de las señales emitidas por un haz de electrones que se hace impactar sobre la superficie de la muestra. En función de la interacción del haz de electrones con la materia, se pueden diferenciar dos tipos de electrones:

- Electrones retrodispersados: son electrones direccionales fruto de interacciones elásticas con la materia y su cantidad aumenta proporcionalmente con el número atómico de la muestra, obteniendo contraste debido a la composición de esta.
- Electrones secundarios: son electrones procedentes de los átomos que forman la muestra analizada y se deben a interacciones inelásticas. Son los responsables de formar la topografía de la imagen y aportar el aspecto tridimensional.

Existe además la posibilidad de realizar microanálisis cualitativos y cuantitativos sobre elementos superficiales de la muestra mediante la emisión de rayos X emitido por los electrones. Esto permite obtener una idea general de la forma y superficie del polvo, así como de la existencia de posibles óxidos superficiales que este pueda tener.

### 3.4.3. Densidad

La densidad de las piezas en verde y los aceros sinterizados ha sido medida mediante Arquímedes de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 2738:2000 [18], para lo que se ha empleado una báscula previamente calibrada. Este método requiere la obtención de tres medidas por cada muestra, como ilustra la Figura 3.4.

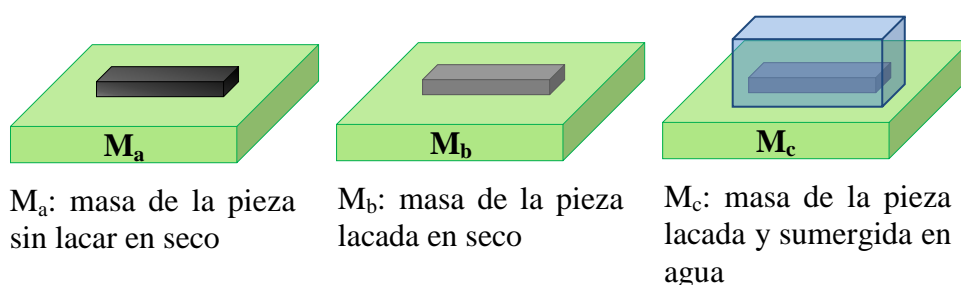


Figura 3.4. Esquema de medidas para el cálculo de la densidad por el método de Arquímedes

Posteriormente, y con los datos de la densidad del agua ( $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ ) y del sellante ( $\rho_{sellante} = 1.2 \text{ g/cm}^3$ ), se aplica la Ecuación 3.1 a dichas medidas obteniendo así la densidad de Arquímedes.

$$\rho_{Arquímedes} = \frac{M_a}{\left(\frac{M_b - M_c}{\rho_{H_2O}}\right) - \left(\frac{M_b - M_a}{\rho_{sellante}}\right)} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

### 3.4.4. Análisis microestructural de los aceros sinterizados

Para el análisis microestructural de las muestras se ha utilizado un Microscopio Óptico. El fundamento de la microscopía óptica se basa en la obtención de imágenes ampliadas de una muestra mediante la combinación de lentes y la proyección de un haz de luz sobre la superficie a examinar.

Para el estudio microestructural de cualquier metal se requiere una preparación previa de los especímenes para el que se han seguido los siguientes pasos:

- Embutición de las muestras en resina conductora.
- Desbaste y pulido de las probetas con alúmina hasta  $1\mu\text{m}$ .
- Ataque químico de la superficie de las probetas para el correcto revelado de la microestructura.

La etapa de ataque químico es fundamental ya que sin ella sería imposible observar la microestructura de la muestra. Su correcto revelado depende también del ataque químico que se elija debido a que cada uno de ellos es más adecuado para cada tipo de material. En nuestro caso hemos utilizado dos ataques distintos, que se detallan a continuación en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Ataques químicos empleados para el análisis metalográfico [19]

Ataque	Composición química
Nital 2%	2ml $\text{HNO}_3$ + 98ml etanol
Picral 4%	4g ácido pícrico + 46ml etanol

Tras el proceso estándar de preparación metalográfica, se ha procedido al estudio microestructural de los compactos mediante la obtención de imágenes con un microscopio óptico.

El estudio de la porosidad se ha llevado a cabo con el software informático ImageJ. Para cada muestra de acero se han tomado tres imágenes, que posteriormente han sido binarizadas y procesadas mediante análisis de imagen. En la Figura 3.5 se muestran las distintas etapas de este proceso para una de las imágenes de la muestra  $\text{MA1}_{45}$  sinterizada en Ar.

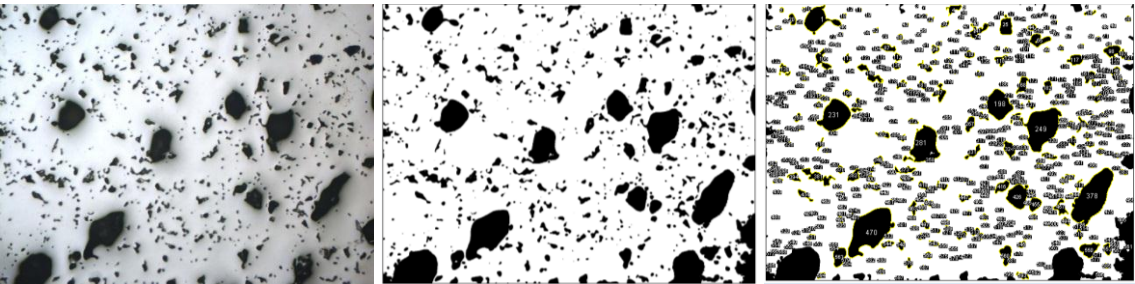


Figura 3.5. Etapas del análisis de porosidad mediante ImageJ: micrografía (izquierda), imagen binarizada (centro) y análisis de la porosidad (derecha)

Con el objetivo de minimizar el falseo de resultados, únicamente se ha analizado la porosidad con diámetro igual o superior a  $10\mu\text{m}$  y también se han eliminado los poros incompletos que aparecen en los bordes de las imágenes.

A partir de los resultados obtenidos por el programa, la morfología y el tamaño de la porosidad se ha estudiado en función de los índices característicos de la porosidad:  $F_{\text{forma}}$ ,  $F_{\text{círculo}}$  y área media de los poros

**Tabla 3.4. Parámetros descriptivos de la porosidad [20]**

Parámetro	Descripción	Ecuación*
$F_{\text{forma}}$	Factor de elongación del poro	$F_{\text{forma}} = \frac{A_t}{P_t^2}$
$F_{\text{círculo}}$	Factor de regularidad para el borde del poro	$F_{\text{círculo}} = \frac{4\pi A_t}{P_t^2}$
$A$	Área superficial de la sección transversal	$A^{**} = \pi r^2$

(\*)  $A_t$ : Área transversal del poro.  $P_t$ : Perímetro transversal del poro.

(\*\*) Área superficial para la sección transversal de un poro circular. Esta ecuación dependerá de la morfología del poro en cada caso.





## 4. RESULTADOS

El análisis de resultados se puede dividir en tres categorías: por una parte, la caracterización del polvo empleado en las aleaciones maestras; en segundo lugar, el estudio de las dilatometrías y los efectos que los distintos factores ejercen sobre los cambios dimensionales; y por último, las propiedades de los aceros sinterizados: densidad, análisis de la porosidad y análisis microestructural.

### 4.1. Caracterización del polvo de las aleaciones maestras

Las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM de las partículas de polvo de las aleaciones maestras se muestran en la Figura 4.1.

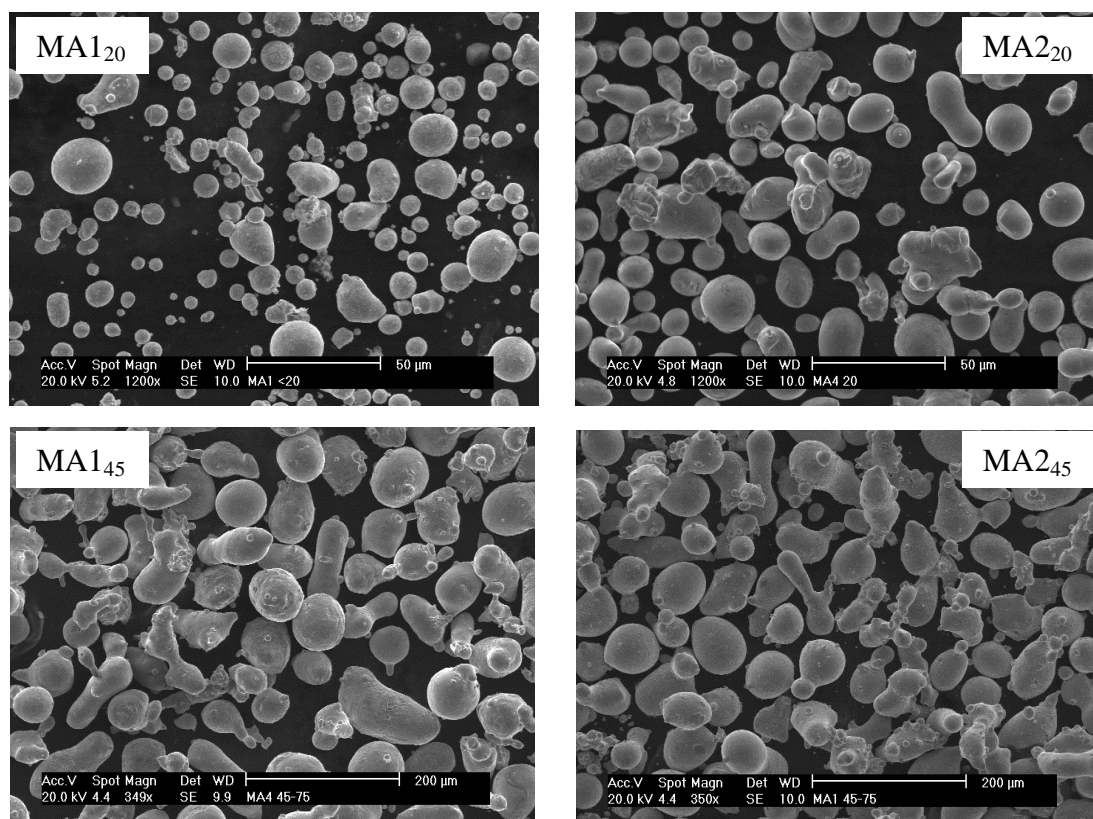
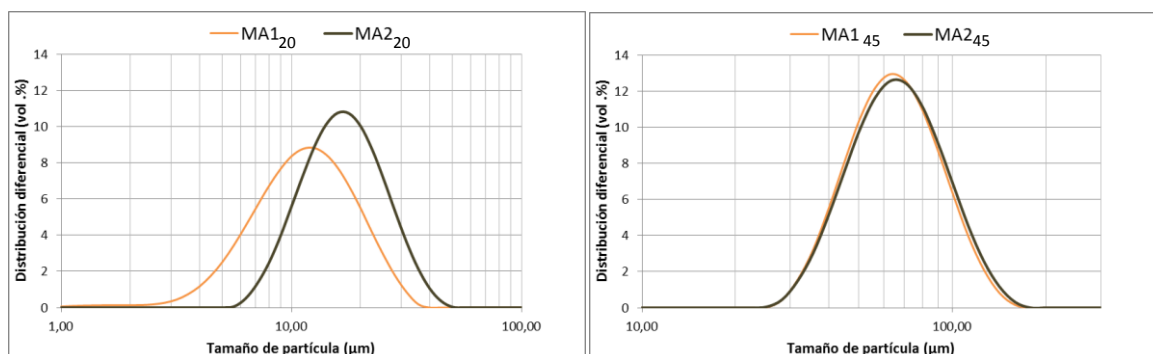


Figura 4.1. Micrografías SEM del polvo de las Aleaciones Maestras (x1200)

Las partículas de polvo analizadas para los cuatro tipos de aleaciones maestras se caracterizan por tener superficies muy lisas y redondeadas. También predominan las morfologías esféricas y las formas redondeadas, aunque se pueden observar algunas partículas con formas alargadas y aglomeraciones ocasionales de las partículas más pequeñas.

Por otra parte, se ha estudiado el tamaño de las partículas para cada tipo de aleación maestra mediante el equipo Mastersizer 2000. Las curvas de distribución de tamaños obtenidas se ilustran en la Figura 4.2.



**Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula para el polvo de las Aleaciones Maestras inferior a 20  $\mu\text{m}$  (izquierda) y entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  (derecha)**

Asimismo, se han obtenido los valores más representativos para el diámetro de partícula de las distribuciones acumuladas:

**Tabla 4.1. Distribución acumulada del tamaño de partícula para el polvo de las Aleaciones Maestras**

Aleación Maestra	Partículas (vol. %)		
	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )
MA1 <sub>20</sub>	6	12	22
MA1 <sub>45</sub>	44	68	106
MA2 <sub>20</sub>	10	18	30
MA2 <sub>45</sub>	45	70	109

A partir de los resultados anteriores podemos alcanzar dos conclusiones principales:

En primer lugar, el tamaño de las partículas se ajusta adecuadamente a los valores esperables tras el tamizado, a excepción de algunas partículas con diámetros ligeramente mayores. Esto puede explicarse por la presencia de ciertas partículas de polvo con morfología alargada, como se viera en la Figura 4.1. Sin embargo, su proporción es lo suficientemente baja como para ejercer un efecto apreciable en los estudios posteriores.

Por otro lado, la comparativa entre las dos aleaciones maestras pone en manifiesto la alta similitud entre las distribuciones con el mismo tamaño de partícula. Esta característica permite comparar futuros resultados entre partículas del mismo tamaño independientemente del tipo de aleación maestra.

## 4.2. Efectos de la formación de la fase líquida en el comportamiento dimensional de los aceros

El estudio sobre el comportamiento dimensional de los aceros se ha llevado a cabo mediante un análisis dilatométrico de los compactos en verde, los cuales han sido sometidos a ciclos con idénticos parámetros de sinterización bajo dos atmósferas diferentes (Ar y NH). De este modo ha sido posible comparar de forma ecuánime los efectos producidos por las distintas atmósferas de sinterización, el tamaño de partícula utilizado en la fabricación de los aceros y el tipo de aleación maestra empleada en cada caso.

Los cambios dimensionales y transformaciones que tienen lugar durante un ciclo de sinterización con fase líquida transitoria se resumen en la Tabla 4.2. Además, la Figura 4.3 ilustra estos cambios para la sinterización de un acero no aleado, como es el caso de los aceros de referencia FeC, así como las mediciones realizadas sobre la curva dilatométrica.

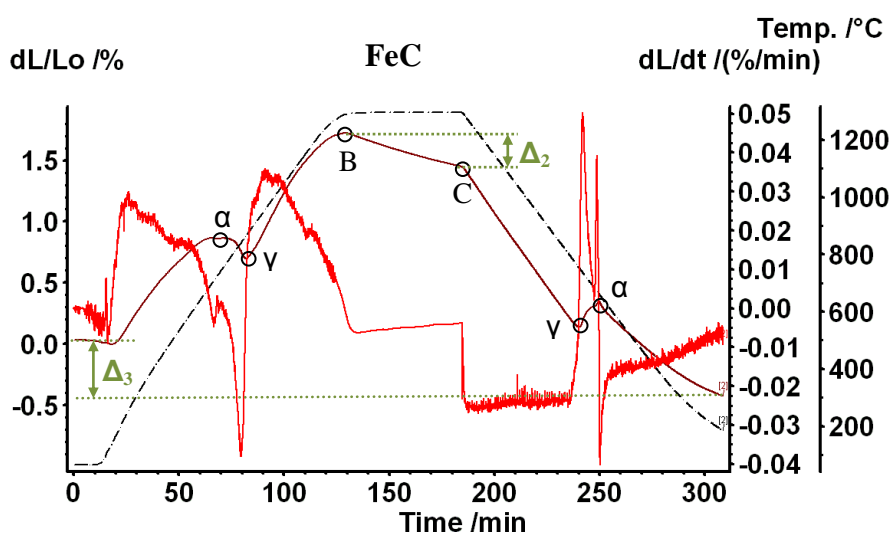


Figura 4.3. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC en Ar

**Tabla 4.2. Eventos y transformaciones durante el proceso de sinterización con fase líquida**

Evento	Punto en la curva dilatométrica	Medición
<b>Transformación alotrópica del acero: ferrita (<math>\alpha</math>) <math>\rightarrow</math> austenita (<math>\gamma</math>)</b>	$\alpha \rightarrow \gamma$	-
<b>Formación de la fase líquida</b>	$A \rightarrow B$	$\Delta_1$
<b>Contracción isotérmica</b>	$B \rightarrow C$	$\Delta_2$
<b>Transformación alotrópica del acero: austenita (<math>\gamma</math>) <math>\rightarrow</math> ferrita (<math>\alpha</math>)</b>	$\gamma \rightarrow \alpha$	-
<b>Cambio dimensional total</b>	$0 \rightarrow 300$	$\Delta_3$

Los cambios dimensionales observados en los aceros han sido analizados con el propio software del dilatómetro para cuantificar dichas variaciones. Para cada compacto se han obtenido tres medidas de cambios dimensionales en distintas etapas del ciclo de sinterización:

- **$\Delta_1$ :** este valor cuantifica el hinchamiento producido en la pieza debido a la fusión de elementos de la aleación maestra y consecuente formación de la fase líquida, que se distribuye a través de los poros y penetra por los bordes de partícula y grano en la microestructura del acero provocando un hinchamiento del material. Se trata de una medida asociada al cambio de temperatura, que en nuestro caso varía entre los 1000 y 1300°C. El punto final de la medición es el mismo para todas las muestras ya que coincide con el inicio del tramo isoterma; sin embargo, el punto inicial depende en cada caso de cuando se empiece a formar la fase líquida y se obtiene a partir de la primera derivada de la curva.
- **$\Delta_2$ :** este valor cuantifica la contracción de la muestra durante el tramo isoterma (1300°C). Esta contracción es debida a la densificación de la pieza y la formación de uniones entre las partículas. En este caso, el punto inicial y final de cada medición es igual para todas las muestras.
- **$\Delta_3$ :** esta cuantificación aporta información sobre el cambio dimensional total de la pieza, ya que compara su longitud al inicio y al final del ciclo de sinterizado. Además, este dato nos aporta una idea general de la densificación total alcanzada durante la sinterización [21].

Los aceros FeC no sufren hinchamiento debido a que no hay formación de fase líquida durante el sinterizado por la ausencia de aleantes. Por el contrario, este efecto es claramente visible en el resto de aceros ya que es un fenómeno característico de la sinterización con fase líquida transitoria.

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las curvas de dilatometría para los aceros FeC-MA1<sub>20</sub> y FeC-MA2<sub>20</sub> en Ar. Comparando ambos gráficos se observa que el hinchamiento producido por la fase líquida MA1 es muy superior al de la MA2. Esto se debe a las diferentes solubilidades que presenta cada una de las aleaciones maestras en contacto con el Fe. La aleación maestra MA1 presenta un bajo carácter disolutivo que favorece la rápida distribución del líquido entre las partículas de hierro provocando un hinchamiento del material. Este hinchamiento es comparable al observado en sistemas con Cu. Por el contrario, este efecto es mucho menor en el caso de la MA2 debido a su mayor capacidad disolutiva, lo que inhibe la rápida distribución del fundido y disminuye el efecto del hinchamiento [8].

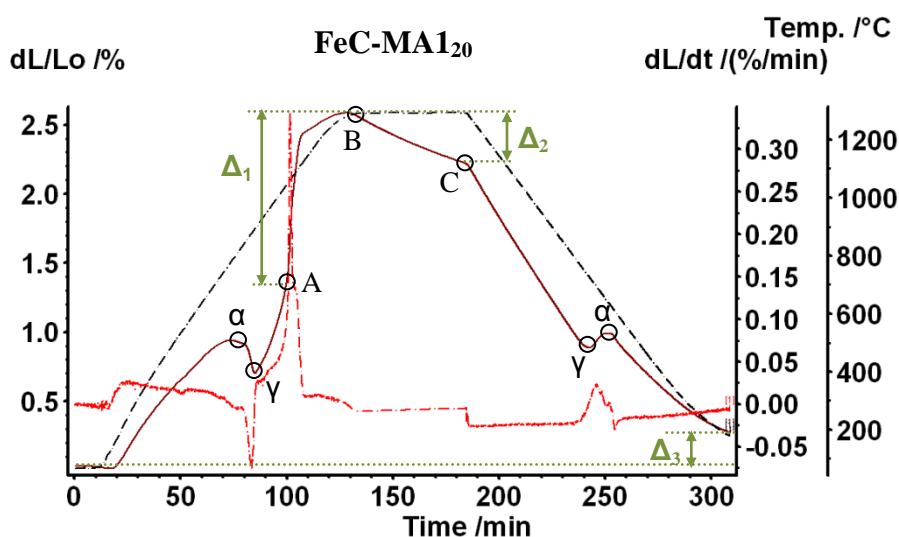


Figura 4.4. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC-MA1<sub>20</sub> en Ar

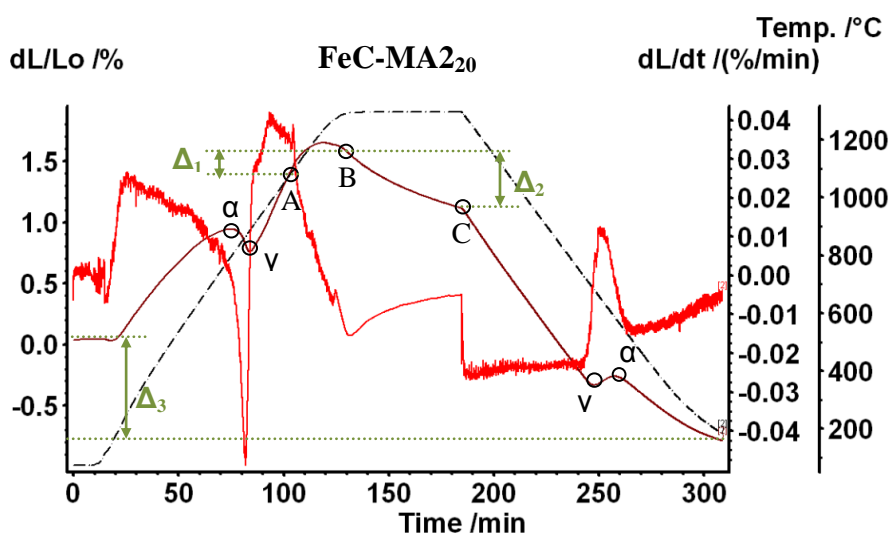


Figura 4.5. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC-MA2<sub>20</sub> en Ar

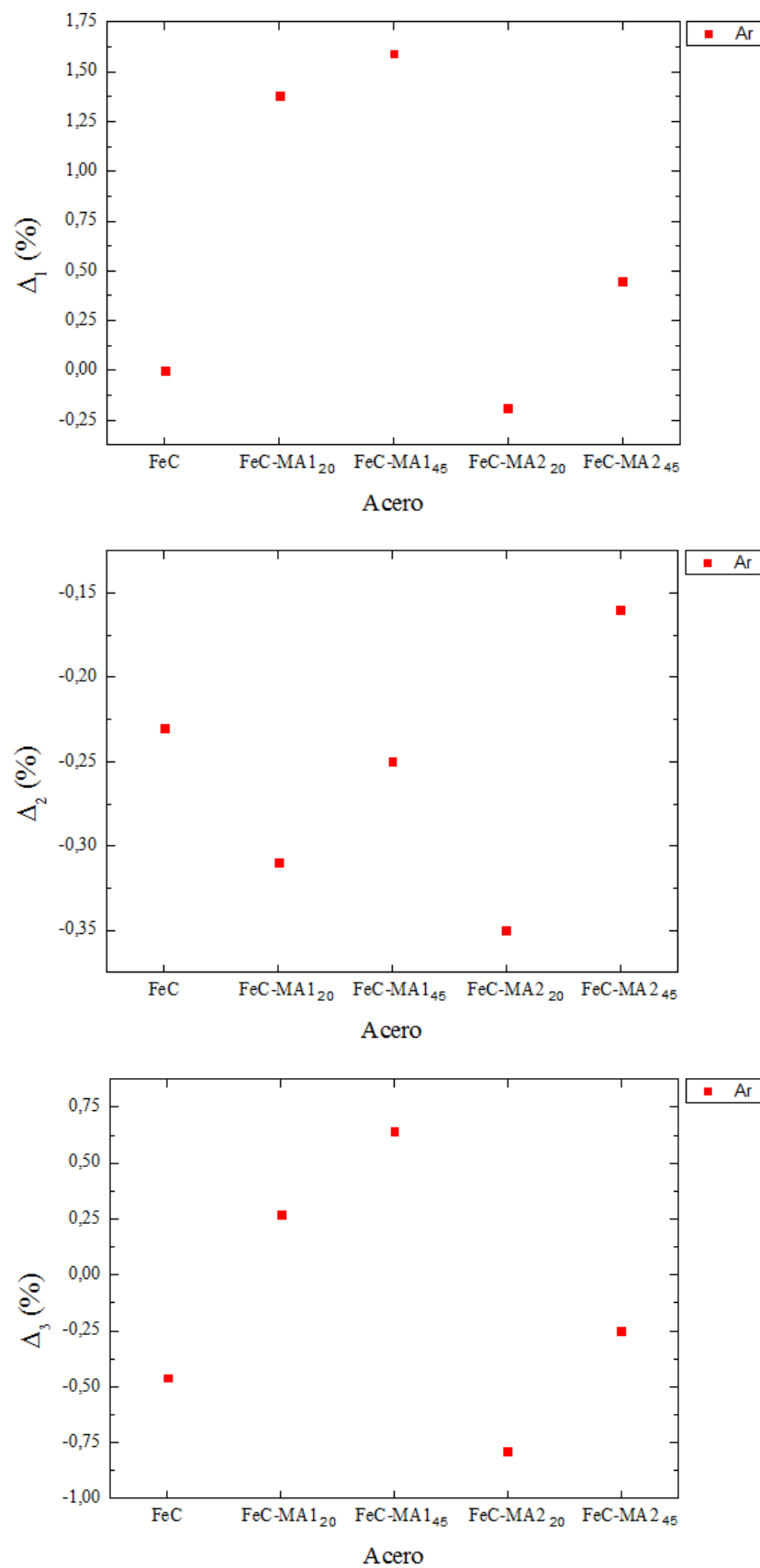
A continuación, la Tabla 4.3. recoge los valores de cada parámetro dimensional ( $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  y  $\Delta_3$ ) medidos a partir de cada una de las curvas de dilatometría. Para cada uno de los cambios dimensionales cuantificados la discusión se centra en analizar el efecto de la solubilidad entre las fases, el tamaño de partícula y la atmósfera de sinterización.

**Tabla 4.3. Cambios dimensionales de los aceros durante el sinterizado**

Atmósfera de sinterización	Acero	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\Delta_3$
Ar	FeC	0	-0.23	-0.46
	FeC-MA1 <sub>20</sub>	1.38	-0.31	0.27
	FeC-MA1 <sub>45</sub>	1.59	-0.25	0.64
	FeC-MA2 <sub>20</sub>	-0.19	-0.35	-0.79
	FeC-MA2 <sub>45</sub>	0.45	-0.16	-0.25
NH	FeC	0	-0.29	-0.53
	FeC-MA1 <sub>20</sub>	1.28	-0.38	0.18
	FeC-MA1 <sub>45</sub>	1.55	-0.26	0.29
	FeC-MA2 <sub>20</sub>	-0.16	-0.39	-0.90
	FeC-MA2 <sub>45</sub>	0.42	-0.21	-0.41

#### 4.2.1. Efecto del carácter disolutivo de la aleación maestra

La Figura 4.6 muestra la magnitud de cada uno de los cambios dimensionales en los ensayos de Ar para todos los tamaños de partícula considerados en el estudio. A partir de ellos es posible analizar el efecto que tiene el carácter disolutivo de la aleación maestra, puesto que no existe ninguna contribución de efecto reductor de la atmósfera de sinterización.



**Figura 4.6. Cuantificación de los cambios dimensionales por formación de fase líquida en los aceros sinterizados en Ar: Hinchamiento (parámetro  $\Delta_1$ ), Contracción (parámetro  $\Delta_2$ ) y Cambio dimensional total (parámetro  $\Delta_3$ )**



El tipo de fase líquida que se forma durante la sinterización tiene una gran influencia sobre la estabilidad dimensional del acero, y de manera muy acusada en la magnitud del hinchamiento ligado a la formación de la fase líquida (cambio  $\Delta_1$ ). Se puede observar que los hinchamientos experimentados por los aceros FeC-MA2 son muy similares al sufrido por el acero de referencia FeC, lo cual se debe a que la fase líquida de estos aceros tiene un alto carácter disolutivo. Esta característica inhibe que el fundido penetre a través de los granos de hierro, lo que se traduce en un menor hinchamiento de la pieza y, por tanto, una mejor estabilidad dimensional [21].

Por el contrario, los hinchamientos experimentados por los aceros FeC-MA1 destacan por estar muy por encima del resto como consecuencia de una mayor capacidad de distribución y penetración de la fase líquida a través de la microestructura del acero. Este mayor alcance del fundido se debe a su baja capacidad disolutiva, es decir, a la baja capacidad de la fase líquida para disolver los granos de hierro que la rodean; característica que se debe al mayor contenido en Cu de esta aleación maestra. Esto unido a la alta mojabilidad de la fase líquida sobre los granos de hierro, que favorece la rápida penetración del fundido entre los granos de la microestructura, conllevan a un detrimento de la densificación y la estabilidad dimensional de la pieza en esta etapa de la sinterización [13] [22].

Por otra parte, no parece existir una clara relación entre la solubilidad de la fase líquida y la contracción experimentada por los aceros durante el tramo isoterma (cambio  $\Delta_2$ ), ya que los valores registrados no siguen una misma tendencia para cada tipo de acero. Sin embargo, sí que se observa una mayor predisposición a la contracción por parte de los aceros aleados con partículas pequeñas. Esta tendencia permite una mejor compensación de los hinchamientos producidos durante la formación de la fase líquida y, por tanto, derivará en una mejor estabilidad dimensional durante la sinterización frente a los aceros que contienen partículas más grandes [23].

Por último, el tercer gráfico de la Figura 4.6 muestra la cuantificación del cambio dimensional total para todos los aceros sinterizados en Ar (cambio  $\Delta_3$ ). Como se puede observar, el comportamiento dimensional de los aceros FeC-MA2 es mucho más favorable que el de los aceros FeC-MA1 debido a una mejor compensación entre los distintos cambios dimensionales experimentados por los compactos. La principal causa de este comportamiento es que los aceros FeC-MA2 tienden a experimentar menores hinchamientos durante la formación de la fase líquida, por lo que se pueden compensar más fácilmente durante el tramo isoterma. Esto da como resultado una mayor capacidad de densificación frente a fases líquidas menos disolutivas.

#### **4.2.2. Efecto del tamaño de partícula**

El tamaño de partícula tiene una gran influencia en el comportamiento dimensional de los aceros durante todo el ciclo de sinterización. Uno de los momentos más significativos es la formación de la fase líquida. En este punto, el tamaño de



partícula de la aleación maestra es el factor más influyente, ya que la activación de la sinterización es más temprana cuanto menores son las partículas de polvo. Esto es debido a la capacidad de fusión de la aleación maestra en relación con su tamaño. De este modo, se puede asegurar que las partículas finas completan su fusión antes de comenzar la etapa isoterma debido a que son muy pequeñas y no actúan como impedimento de difusión unas a otras, pudiendo repartirse eficientemente en el acero.

Como consecuencia, la activación de la sinterización se produce antes en estas piezas mediante la difusión de elementos de aleación a través de la microestructura del acero. Sin embargo, el proceso de fusión de partículas grandes se produce por capas. Así, las más exteriores son las primeras en fundirse y formar la fase líquida disponible para activar la sinterización, mientras que las capas más internas funden más tarde y, cuando lo hacen, se encuentran rodeadas de más fase líquida que les impide distribuirse en la microestructura e interactuar con los granos de hierro. De este modo, la cantidad de fase líquida efectiva a partir de partículas grandes queda reducida y la eficiencia del fenómeno de sinterización y la difusión del fundido disminuyen.

Esto provoca una activación de la sinterización más tardía respecto a piezas aleadas con partículas más pequeñas [8]. Además, este fenómeno conlleva ciertos efectos sobre el comportamiento dimensional de las piezas. Por una parte, los aceros aleados con partículas grandes sufren hinchamientos más pronunciados debido a que la acumulación de fase líquida es mayor y está más localizada para este tipo de aceros. Lo contrario ocurre para los aceros aleados con polvo más fino en el que la fase líquida está más deslocalizada y el hinchamiento producido por la fusión de los elementos de aleación es menos acusado.

Asimismo, la influencia del tamaño de partícula en los cambios dimensionales producidos durante el tramo isoterma es también de vital importancia, pues los polvos con partículas más pequeñas tienden a sufrir contracciones más acusadas como ya se dijera anteriormente. Este comportamiento es debido a que las partículas pequeñas ofrecen una mayor superficie específica, lo cual promueve la creación de uniones durante el sinterizado y genera mayores contracciones en la pieza, favoreciendo la compensación entre cambios dimensionales [23].

Todos estos factores conllevan a que el uso de partículas pequeñas favorece la estabilidad dimensional de la pieza y promueven una mejor densificación del acero.

#### **4.2.3. Efecto de la atmósfera de sinterización**

En la Figura 4.7 se comparan la magnitud de los cambios dimensionales registrados en todos los aceros del estudio durante la sinterización en Ar y en NH.

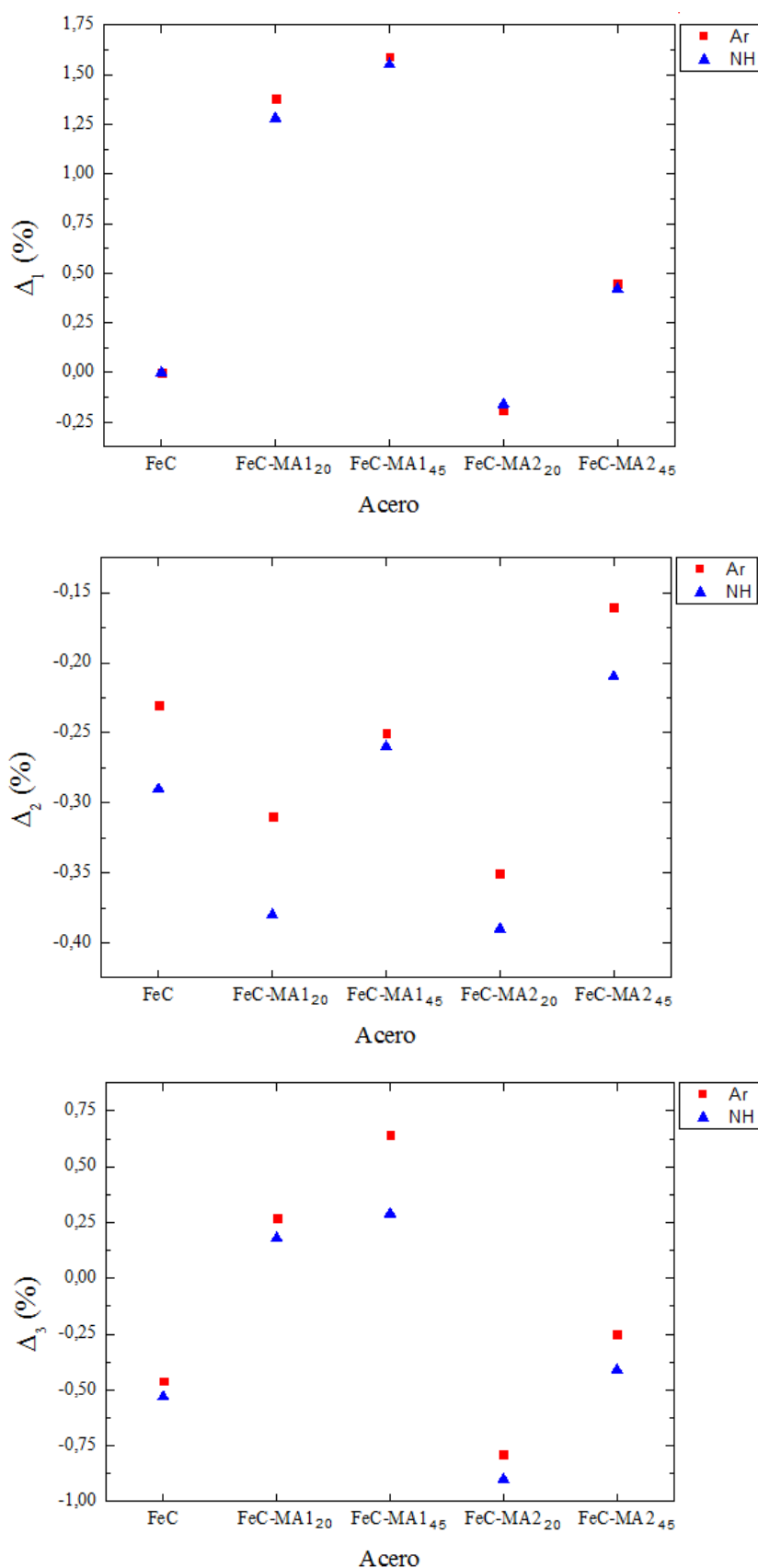


Figura 4.7. Cuantificación de los cambios dimensionales por formación de fase líquida en los aceros sinterizados en Ar y NH: Hinchamiento (parámetro  $\Delta_1$ ), Contracción (parámetro  $\Delta_2$ ) y Cambio dimensional total (parámetro  $\Delta_3$ )

Los efectos observados en los aceros determinan que la atmósfera de NH aporta mayores ventajas que la de Ar durante la sinterización en cuanto a comportamiento dimensional y densificación de las piezas. Esto es consecuencia de las distintas características de cada una de ellas. Las mezclas de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> tienen un carácter reductor, por lo que además de proteger la pieza durante el sinterizado de reacciones de oxidación aporta ventajas adicionales como la reducción de óxidos superficiales presentes en el acero. Esto aumenta la superficie específica útil de la pieza mejorando el transporte de masa entre partículas y fomentando la formación de más y mejores uniones durante la sinterización [21].

De este modo, aumenta la capacidad de sinterización del acero y se consiguen mejores características que para el mismo material sinterizado bajo una atmósfera no reductora como el Ar. Esta característica reductora se debe a su contenido en H<sub>2</sub>, que actúa como agente reductor a los 400 °C y reacciona con los óxidos superficiales reduciéndolos antes de que se active la sinterización. Esto permite mejorar la mojabilidad de la fase líquida sobre la fase sólida, ya que los óxidos superficiales actúan como barrera impidiendo el contacto entre el fundido y los granos de Fe. De este modo, una reducción prematura de los óxidos favorece el grado de mojabilidad entre fases generando menores hinchamientos durante la formación de la fase líquida [8].

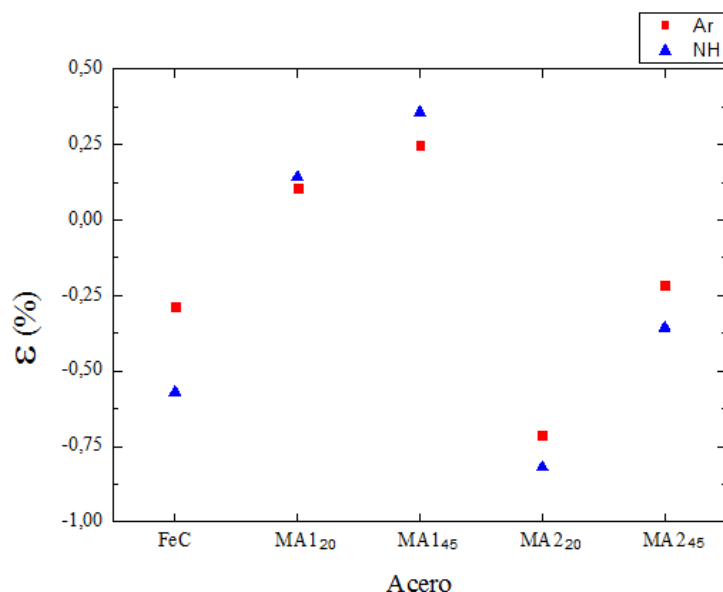
Por otra parte, todos los aceros contienen un 0,5% de C, que actúa como agente reductor en torno a los 700 °C y promueve la contracción durante la etapa isoterma, ayudando a compensar los hinchamientos producidos por la formación de la fase líquida [24] [25] [5]. Sin embargo, este elemento se encuentra presente en todas las piezas por lo que su efecto no aporta diferencias entre los distintos tipos de aceros.

Es por ello que se puede concluir que los aceros sinterizados en NH tienen una mayor eficiencia en cuanto a eliminación de óxidos superficiales debido a la presencia de un segundo agente reductor a baja temperatura, el H<sub>2</sub>. Consecuentemente los aceros sinterizados en NH experimentan mayores contracciones durante la etapa isoterma, lo que ayuda a compensar en mayor medida los hinchamientos producidos por la formación de la fase líquida que, además, son de menor magnitud debido a la mejora en el mojado de las fases líquidas. Esta situación conduce a un mejor comportamiento dimensional final de la pieza, tal y como se muestra en el tercer gráficos de la Figura 4.7 [26] [27].

El comportamiento dilatométrico de los aceros se ha complementado con una medida de la longitud de las muestras antes y después de los ciclos de sinterización. Con estos datos y la Ecuación 4.1 se ha calculado la variación dimensional ( $\epsilon$ ) sufrida por las piezas. Los valores obtenidos se representan en la Figura 4.8 y corroboran los resultados expuestos anteriormente.

$$\epsilon (\%) = \frac{Longitud_{final} - Longitud_{inicial}}{Longitud_{inicial}} \cdot 100$$

Ecuación 4.1.



**Figura 4.8. Cuantificación de los cambios dilatométricos de los aceros durante el sinterizado**

Como se puede observar en el gráfico anterior, los aceros FeC-MA1 muestran una clara tendencia a alcanzar menores valores de densificación que el resto debido a dilataciones excesivas del material. Este comportamiento se deriva de la formación de la fase líquida y los hinchamientos que esta genera; lo que conlleva a una falta de compensación entre los cambios dimensionales sufridos por los aceros aleados con MA1, así como una falta de densificación del material.

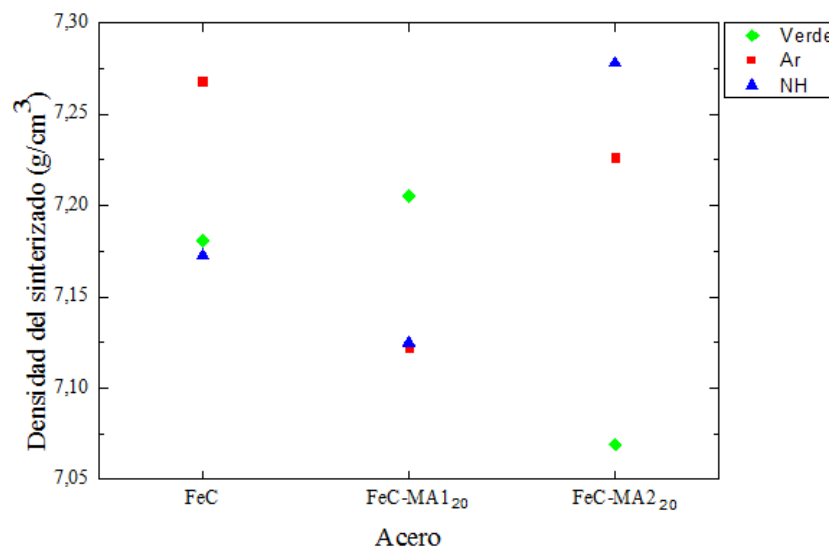
### 4.3. Efectos en la microestructura final de los aceros sinterizados

A continuación se detallan los efectos más relevantes sobre la microestructura final de los aceros a través del estudio de la densidad, la porosidad y el análisis metalográfico.

#### 4.3.1. Densidad

Se ha realizado un análisis de la densidad de las piezas en verde y del sinterizado para relacionarlo con la estabilidad y comportamiento dimensional de los aceros sinterizados. Para ello se ha obtenido la densidad de los aceros de referencia FeC y de las piezas aleadas con partículas pequeñas mediante el método de Arquímedes.

La comparativa de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 4.9, los cuales son acordes a las conclusiones deducidas en el apartado anterior de comportamiento dimensional de los aceros.



**Figura 4.9. Densidad de Arquímedes para los aceros sinterizados**

Como se puede observar, existe una clara tendencia según la cual los aceros en verde FeC-MA1 alcanzan mayor densificación que los FeC-MA2. Esto se debe a que el Cu (material base de la MA1) es un elemento mucho más dúctil y, por tanto, más compresible que el Ni (material base de la MA2), que por el contrario presenta mucha más resistencia a ser deformado durante la fase de compactación de la pieza.

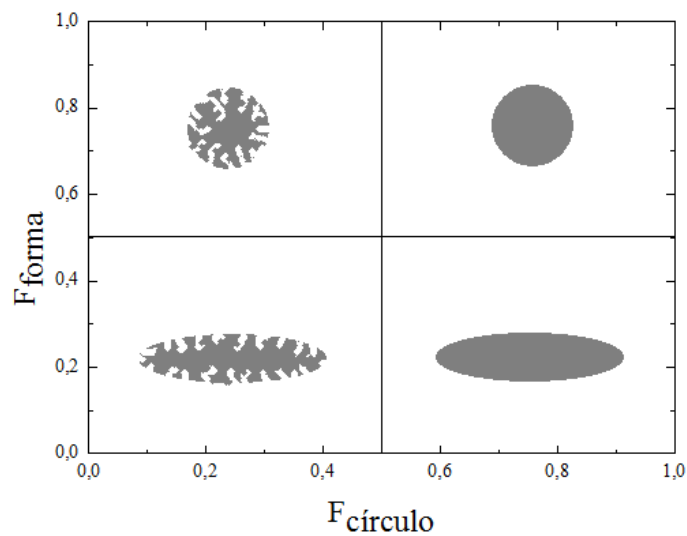
Por otra parte, las densidades obtenidas tras la sinterización coinciden con los cambios dimensionales observados para cada muestra. En primer lugar, los aceros sinterizados FeC-MA1 muestran valores de densidad inferiores a la densidad en verde, lo cual muestra una falta de densificación durante la sinterización. Esto se debe al hinchamiento producido durante la fusión y la penetración de la fase líquida, que provoca un hinchamiento en la pieza e implica un aumento del volumen superior a lo que la propia densificación puede compensar. Lo opuesto ocurre con las muestras de FeC-MA2, que además de sufrir hinchamientos menores y, por tanto, más fáciles de compensar durante el tramo isoterma, se caracterizan por tener contracciones más pronunciadas que elevan los valores de densidad de los sinterizados [28].

Otro importante factor en la densificación del acero es la atmósfera elegida para el ciclo de sinterizado. Como ya se comentara en el estudio dilatométrico de las piezas, la atmósfera de NH ofrece más ventajas frente a una no reductora como la de Ar, ya que su carácter reductor elimina los óxidos superficiales presentes en las partículas antes de la etapa de sinterización, favoreciendo la densificación del acero y provocando contracciones más pronunciadas durante el tramo isoterma [27]. Este efecto se puede ver claramente en los datos representados para la muestra FeC-MA2<sub>20</sub> de la Figura 4.9.

#### 4.3.2. Porosidad

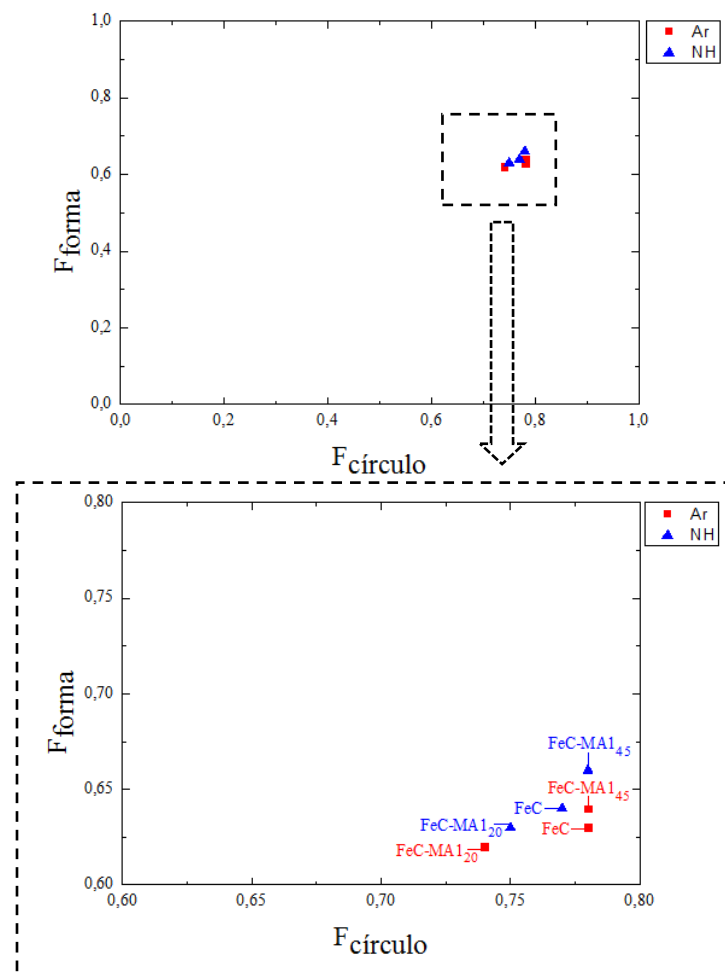
El análisis de porosidad llevado a cabo sobre los aceros sinterizados ha tenido como objetivo el estudio del tamaño y la morfología de los poros. Estas características son de gran importancia tanto para la microestructura como para las propiedades mecánicas del material [29].

La morfología de un poro se puede describir en función de dos variables independientes:  $F_{\text{círculo}}$ , que representa la irregularidad en el borde de los poros, y  $F_{\text{forma}}$ , que representa la elongación geométrica del poro. Ambos factores alcanzan valores en un rango de 0 a 1 en el que 1 representa la regularidad máxima, es decir, el poro con la morfología más deseable (ver Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Valores posibles para los factores de porosidad  $F_{\text{círculo}}$  y  $F_{\text{forma}}$

La Figura 4.11 ilustra dichos factores morfológicos para poros de tamaño igual o superior a  $10\ \mu\text{m}$  de los aceros FeC y FeC-MA1.

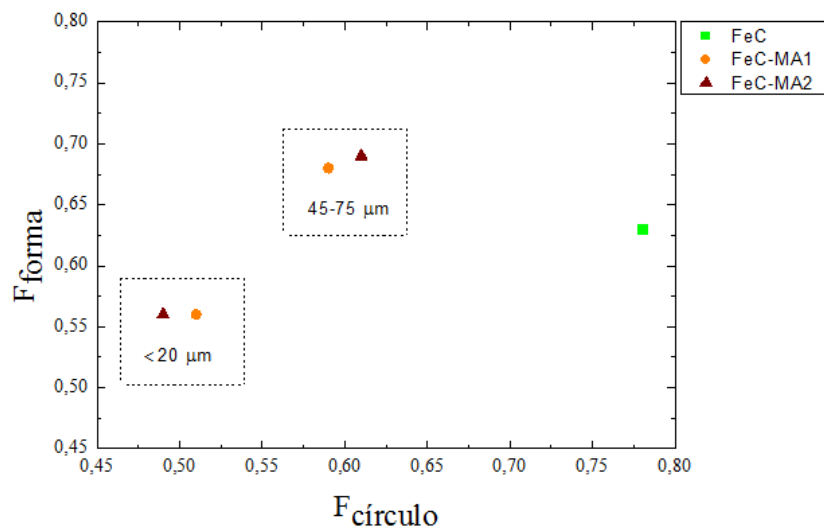


**Figura 4.11. Representación gráfica de la morfología e irregularidad de los poros en los aceros FeC y FeC-MA1 para poros con tamaño igual o superior a 10  $\mu\text{m}$**

La porosidad de los aceros sinterizados es en general bastante regular y equiparable para todas las muestras. Esto se debe principalmente a que las aleaciones maestras están constituidas por polvo atomizado en agua, cuya morfología se caracteriza por ser muy esférica y regular, favoreciendo la formación de poros con formas más suaves y regulares.

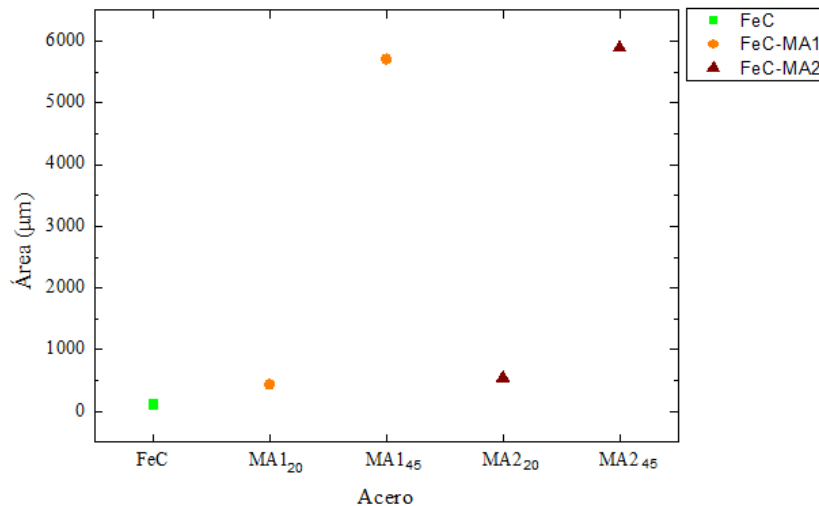
No obstante, en la Figura 4.11 se observa que la porosidad de los aceros sinterizados en NH muestra una ligera tendencia más regular que los sinterizados en Ar. La causa de ello es la mayor eficiencia de la atmósfera reductora a la hora de eliminar óxidos superficiales y favorecer la densificación del acero [27].

Por su parte, el tamaño de partícula también influye en la morfología de los poros. La Figura 4.12 representa los índices  $F_{\text{círculo}}$  y  $F_{\text{forma}}$  para los aceros sinterizados en Ar. En ella se puede observar como la porosidad secundaria final alcanza valores más regulares para tamaños de partícula grande, lo que se debe a su mayor dificultad de distribución a través de la microestructura respecto a una fase líquida similar formada a partir de partículas más pequeñas.



**Figura 4.12.** Representación gráfica de la porosidad de los aceros sinterizados en Ar para partículas de tamaño igual o superior al 50% en volumen de la distribución de tamaños de la aleación maestra

En cuanto al tamaño de la porosidad (Figura 4.13), el factor más influyente es el tamaño de partícula de la aleación maestra. Existe una clara relación entre el tamaño de partícula y el tamaño de la porosidad secundaria debido a que la formación de estos poros se debe a la formación de la fase líquida, que forma huecos vacíos cuando difunde a través de la microestructura del acero y abandona sus localizaciones anteriores [8]. Es por tanto lógico, que a menor tamaño de partícula menor sea el tamaño de la porosidad, ya que los huecos generados por la fase líquida son más pequeños.

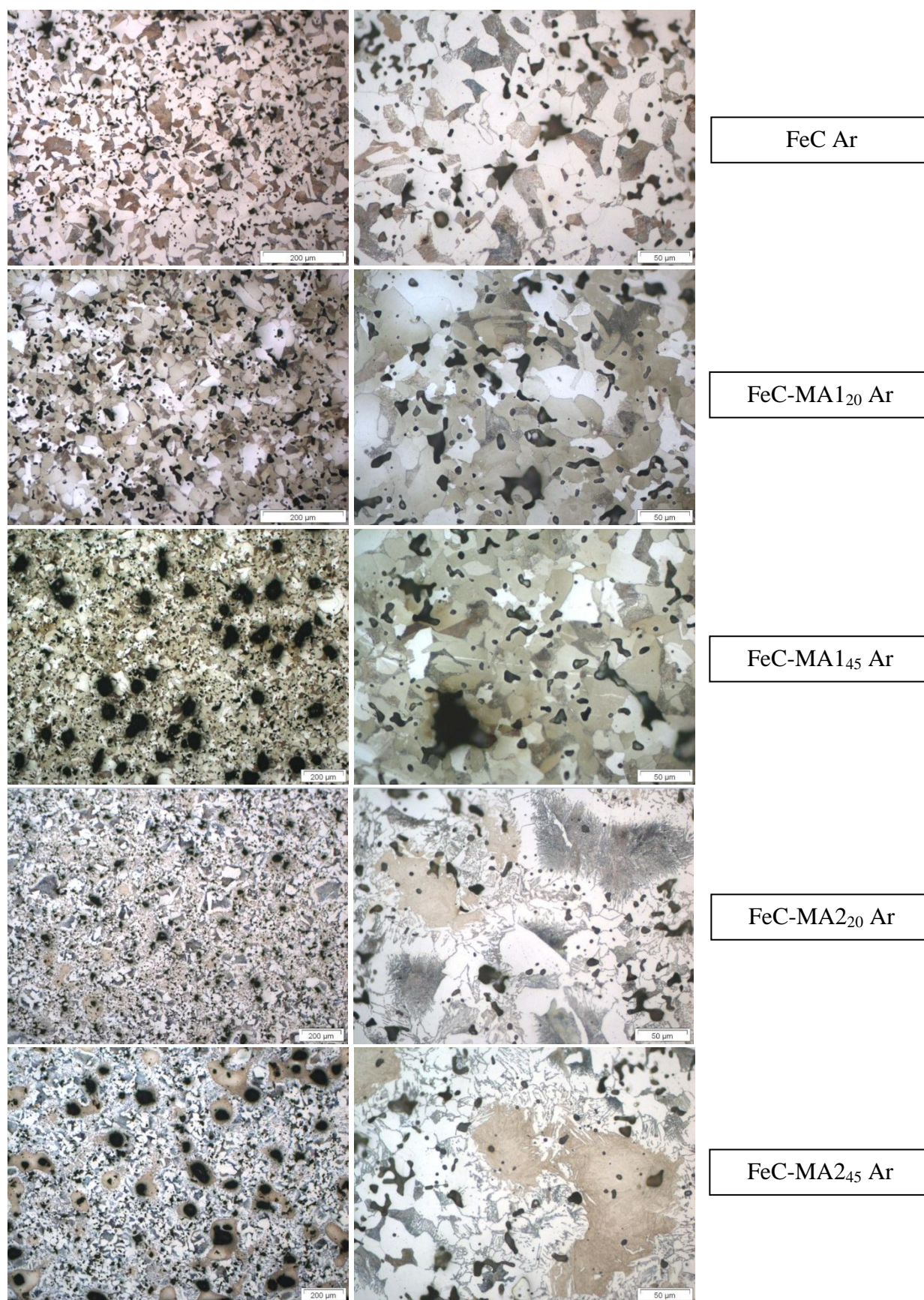


**Figura 4.13.** Representación del tamaño medio de la porosidad en los aceros sinterizados con Ar para partículas de tamaño igual o superior al 50% en volumen de la distribución de tamaños de la aleación maestra



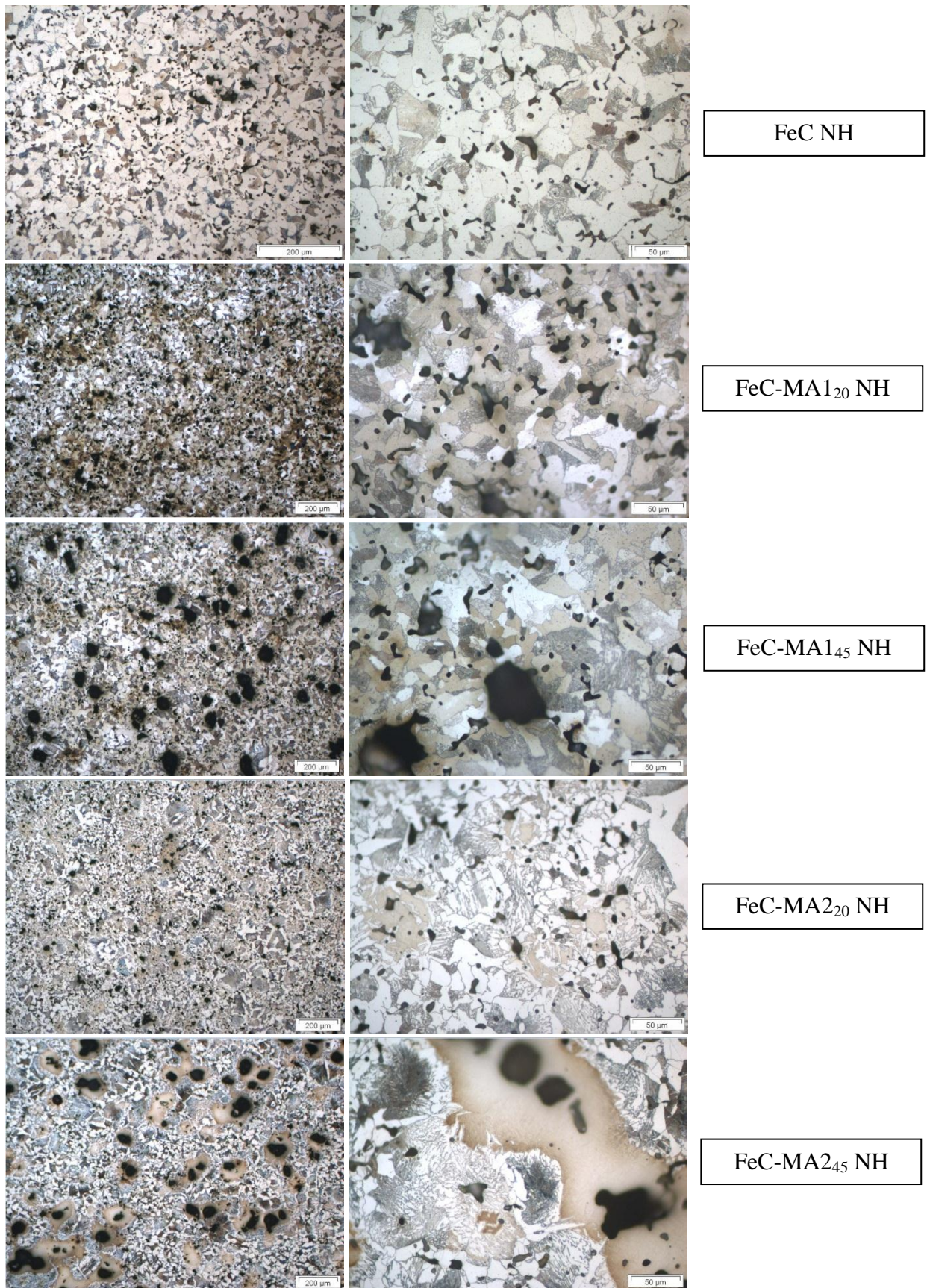
### **4.3.3. Análisis metalográfico**

La microestructura de los aceros sinterizados estudiados en este proyecto depende de tres factores: el carácter disolutivo de la aleación maestra involucrada, el tamaño de partícula del polvo y la atmósfera de sinterización. Las microestructuras resultantes en los aceros de referencia son principalmente ferrítico-perlíticas, mientras que para los aceros aleados FeC-MA2 se observa una evolución hacia microestructuras bainíticas con pequeñas zonas martensíticas cercanas a poros secundarios, donde la concentración de elementos de aleación es mayor [22] [30]. Por su parte, los aceros FeC-MA1 muestran estructuras ferrítico-perlíticas con un alto grado de homogeneización. A continuación, las Figuras 4.14 y 4.15 muestran las micrografías para cada tipo de acero.



**Figura 4.14.** Microestructuras de los aceros sinterizados en Ar x10 (izquierda) y x50 (derecha)





**Figura 4.15.** Microestructuras de los aceros sinterizados en NH x10 (izquierda) y x50 (derecha)

- Efecto del carácter disolutivo de la aleación maestra:

La microestructura de los aceros de referencia (FeC) está constituida por ferrita y perlita en su totalidad, ya que no contienen elementos de aleación. Los poros existentes son porosidad primaria debida a la propia naturaleza de los aceros pulvimetalúrgicos y se forma durante la fase de compactación de la pieza. No existe porosidad secundaria debido a la ausencia de fase líquida durante el sinterizado.

Los aceros aleados con MA1 también presentan una microestructura ferrítico-perlítica. Al tratarse de una aleación maestra no disolutiva, los elementos tienden a distribuirse a través de las partículas de acero extendiéndose rápidamente por toda la microestructura. La porosidad secundaria presente en las piezas es otra característica propia de las aleaciones maestras, ya que se genera como consecuencia de la formación de la fase líquida [8] [13].

Por otro lado, las microestructuras de los aceros MA2 están constituidas por ferrita, perlita y bainita, además de los aleantes que se concentran junto a la porosidad secundaria. Esta diferencia respecto a la MA1 se debe al carácter disolutivo de la MA2, que impide que los elementos de aleación difundan adecuadamente en el acero, resultando una microestructura heterogénea. En algunas de las zonas con alta concentración de aleantes se puede observar también la presencia de austenita retenida (zonas blanquecinas no ferríticas), las cuales se deben a zonas con alto contenido en Ni [31].

- Efecto del tamaño de partícula:

En general, la principal diferencia entre los aceros con partículas inferiores a 20  $\mu\text{m}$  y los fabricados con polvo entre 45 y 75  $\mu\text{m}$  reside en el tamaño de la porosidad secundaria. En cuanto a propiedades del material, es preferible una porosidad pequeña y regular, por lo que el polvo fino ofrece más ventajas frente al grueso en este aspecto [29]. Además, la presencia de austenita retenida en la MA2 es visible únicamente junto a poros grandes, ya que concentran más cantidad de elementos de aleación y, por tanto, más cantidad de Ni. De este modo, se puede considerar que la fracción de austenita retenida en las muestras de MA2<sub>20</sub> es nula o insignificante debido a la insuficiente concentración de Ni en una misma zona. Esta consecuencia pone en evidencia la mayor dificultad que existe en la difusión cuando se utiliza polvo grueso debido a que las capas más internas de la partícula tienen menor probabilidad de difundir en la microestructura que las capas exteriores, las cuales no tienen otros elementos de aleación circundantes que actúen como impedimento en el proceso de disolución del acero. Esto conlleva, por tanto, a la acumulación de elementos de aleación y Ni en una misma zona, aumentando la heterogeneidad de la pieza y favoreciendo la formación de austenita retenida.

Por otra parte, el uso de polvo más fino en los aceros MA2 ayuda a repartir los elementos de aleación más homogéneamente en la microestructura, favoreciendo los fenómenos de difusión y redistribución de los elementos de aleación. Además, la mayor



difusión del Fe promovida por el uso de partículas finas de Ni no solo disminuye las áreas de austenita retenida, sino que aumenta la cantidad de martensita en la microestructura [31].

- Efecto de la atmósfera de sinterización:

El uso de una atmósfera reductora como el NH supone la presencia de un agente reductor extra durante la sinterización, además del C ya presente en la composición de todos los aceros. Esto favorece la formación de una porosidad primaria más regular y una mejor difusión de los elementos de aleación durante el proceso, alcanzando un mayor grado de homogeneidad y densificación final en las piezas [8]. Características como la densificación y la porosidad se han analizado anteriormente y con más detalle en los puntos 4.3.1. y 4.3.2. respectivamente. El estudio metalográfico llevado a cabo sobre las muestras, sin embargo, está recogido en las Figuras 4.15 y 4.16, donde se puede observar que la homogeneidad alcanzada es similar para todas las muestras si se comparan aceros de igual composición y tamaño de partícula, aunque tiende a ser algo superior para las piezas sinterizadas en NH. Esta tendencia se puede apreciar con mayor claridad en los aceros MA<sub>245</sub>, que son más sensibles a las variaciones de difusión al ser más disolutivos. También puede apreciarse por la cantidad de austenita retenida de estos aceros, ya que ésta solo aparece en zonas con alta concentración de Ni y, por tanto, con mayor heterogeneidad en la microestructura.



## 5. CONCLUSIONES

---

A lo largo de los capítulos anteriores se ha alcanzado el objetivo inicial del proyecto, que era analizar el efecto de diferentes parámetros que se seleccionan a lo largo de la ruta de procesamiento PM sobre el control dimensional de aceros sinterizados con una fase líquida transitoria.

El desarrollo del proyecto se ha abordado valorando tres factores principales que son, la solubilidad de la fase líquida, el tamaño de partícula de la aleación maestra y la atmósfera de sinterización. A partir de estos parámetros se han podido estudiar diferentes tipos de fase líquida con el objetivo de comprender su comportamiento durante la sinterización, así como sus consecuencias sobre la estabilidad dimensional y la microestructura final de los aceros sinterizados.

A continuación, se resumen las conclusiones que se han obtenido tras los resultados expuestos anteriormente en función de los parámetros estudiados:

- Carácter disolutivo de la aleación maestra:
  - La estabilidad dimensional de los aceros sinterizados disminuye con la presencia de fases líquidas poco disolutivas, ya que tienden a distribuirse rápidamente a través de la microestructura del acero y a penetrar entre los bordes de grano, provocando hinchamientos en la pieza durante la sinterización. Este efecto se ve reforzado con el uso de fases líquidas con buena mojabilidad y altos contenidos de Cu.
  - La homogeneidad microestructural de los aceros se ve favorecida con fases líquidas poco disolutivas, ya que los elementos de aleación penetran mejor a través de los bordes de grano y quedan mejor repartidos.
  - Los aceros con fases líquidas muy disolutivas presentan altas concentraciones de elementos de aleación junto a la porosidad secundaria. Esta concentración de aleantes, en concreto de Ni, genera la formación de austenita retenida en las zonas próximas a la porosidad secundaria.
- Tamaño de partícula:
  - Se observa un mejor comportamiento dimensional con tamaños de partícula pequeño, además de una más eficiente activación de la sinterización. Esto se debe a que las partículas pequeñas favorecen la distribución de la fase líquida al estar más repartidas por toda la pieza, lo que conduce a una mejor activación de la sinterización y un hinchamiento menos pronunciado durante la formación de la fase líquida.
  - Los valores de los índices de porosidad  $F_{\text{círculo}}$  y  $F_{\text{forma}}$  mejoran con el uso de partículas grandes, con las que se consiguen poros ligeramente más regulares, especialmente cuando el análisis se limita a porosidad

secundaria. Esto implica, sin embargo, una porosidad secundaria más grande y un detrimento en las propiedades mecánicas del acero sinterizado.

- La concentración de elementos de aleación en la microestructura es más pronunciada con el uso de partículas grandes, especialmente para el caso de fases líquidas muy disolutivas, ya que dificultan la distribución del fundido y favorecen la concentración de aleantes en una misma zona.
- **Atmósfera de sinterización:**
  - La presencia de una atmósfera reductora como el NH conlleva una eliminación de óxidos superficiales más eficiente, mejorando la mojabilidad entre fases y, por tanto, la distribución del fundido a través de la microestructura del acero. Esto conlleva una mejor mojabilidad de la fase líquida en la fase sólida y favorece la estabilidad dimensional de la pieza generando una mejor compensación entre los hinchamientos y las contracciones sufridas por la pieza. Asimismo, la mejora de la solubilidad conduce a una sinterización más eficiente del compacto, alcanzando mayores grados de densificación.
  - La reducción de óxidos durante la sinterización favorece la formación de una porosidad secundaria más regular, por lo que la sinterización en presencia de una atmósfera reductora permite la obtención de aceros con mejores poros y mejores propiedades mecánicas finales.



## **6. SUGERENCIAS PARA FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

A partir de este estudio se pueden obtener algunas líneas de investigación para futuros trabajos:

- **Obtención de las propiedades mecánicas de los aceros.** El conocimiento de las prestaciones de un material es fundamental para su aplicación en el diseño de nuevos componentes y el cumplimiento de los requisitos. De este modo, resulta de gran interés el estudio de propiedades como la resistencia, la dureza o la tenacidad de los aceros fabricados.
- **Obtención de la concentración óptima de aleación maestra para la maximización de propiedades y requerimientos de la pieza final.** En este proyecto se ha utilizado una concentración de aleación maestra del 4% en peso; sin embargo, una variación en la concentración de los aleantes puede suponer una mejora en las propiedades del acero sinterizado. Con el objetivo de encontrar la cantidad óptima de aleación maestra que maximice dichas propiedades sería necesario un estudio enfocado a la composición del material.
- **Obtención de las mejores condiciones de sinterización.** Al igual que la atmósfera ha sido abordada durante este estudio, la temperatura es otro factor igualmente importante a la hora de elegir el proceso de sinterizado más adecuado para un acero. La temperatura de sinterización de este proyecto ha sido fijada a 1300°C para todas las muestras, aunque cada acero tendrá una temperatura óptima distinta en función de la aleación maestra que contenga. De este modo, la temperatura de sinterización debe ser ajustada en función del material y su composición para la optimización del proceso y la maximización de las propiedades finales de la pieza.



## ANEXO

A continuación, se adjuntan las curvas de dilatometría para todos los aceros sinterizados involucrados en este proyecto.

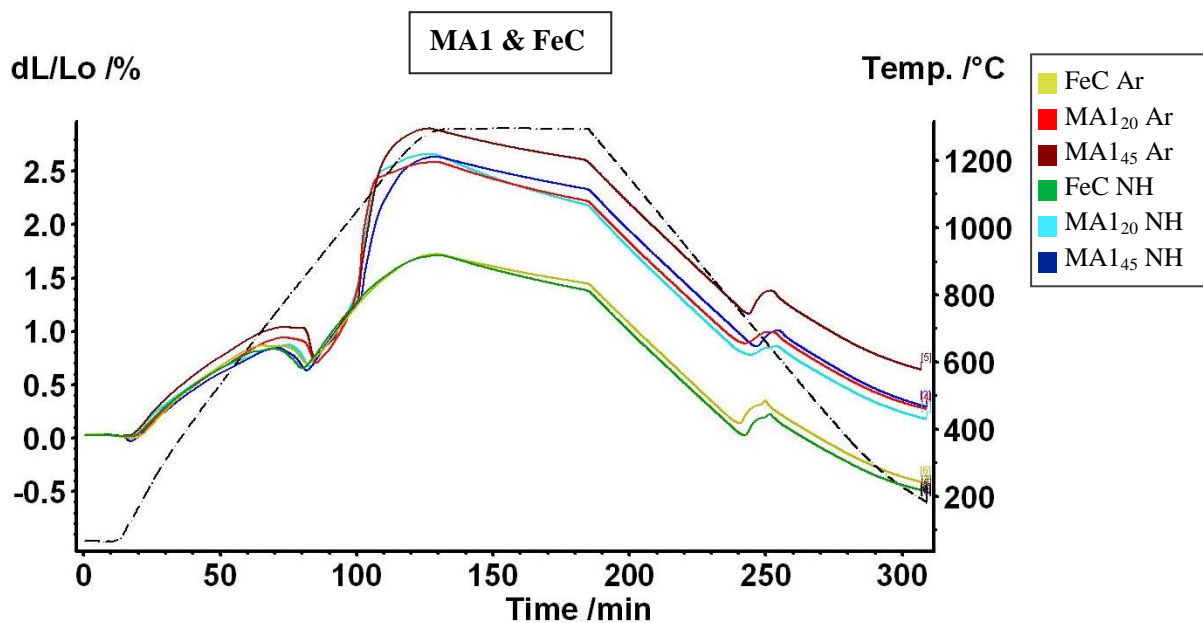


Figura I. Curvas de dilatometría para las muestras de MA1 y FeC

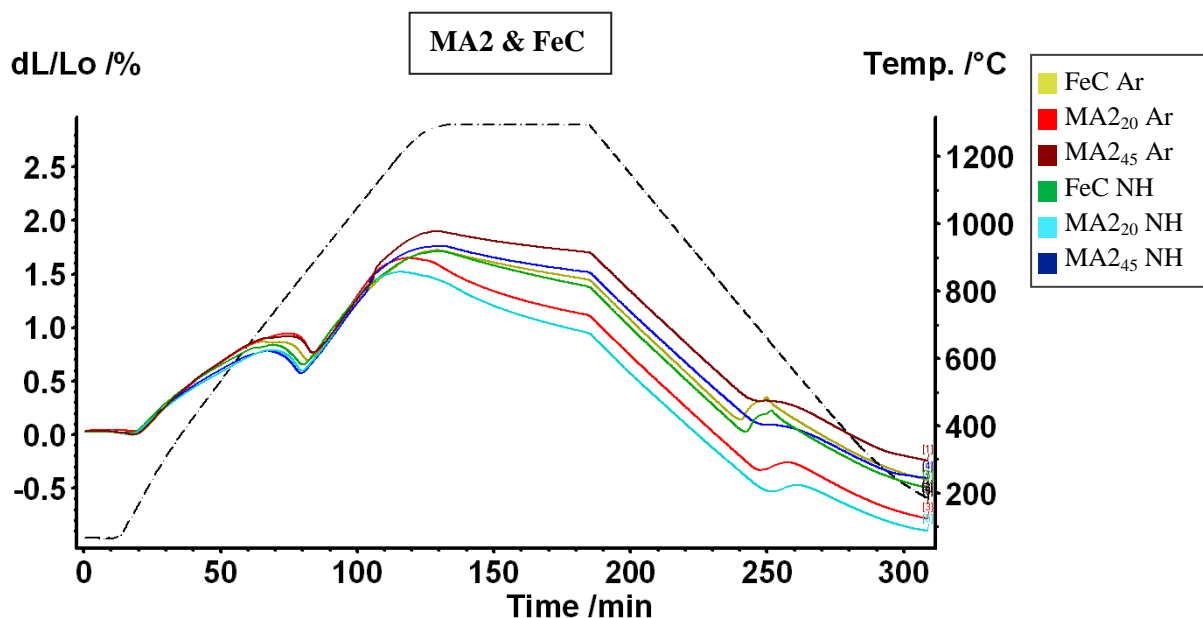


Figura II. Curvas de dilatometría para las muestras de MA2 y FeC



## ÍNDICE DE IMÁGENES

Figura 1.1. Esquema de las diferentes estructuras que se pueden formar en la sinterización con fase líquida, donde la densificación está asociada con el transporte de masa del sólido al líquido (izquierda) y el hinchamiento con fundidos solubles en fases sólidas (derecha).....	12
Figura 1.2. Principales cambios dimensionales durante la sinterización .....	13
Figura 1.3. Mojabilidad de un líquido en función del ángulo de contacto entre fases ...	14
Figura 1.4. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para las fases sólido, líquido y gas/vapor.....	15
Figura 1.5. Efecto del ángulo diedro sobre un líquido en la intersección de tres bordes de grano .....	16
Figura 2.1. Objetivo del proyecto y factores principales.....	20
Figura 3.1. Esquema del proceso experimental.....	21
Figura 3.2. Ciclo programado de delubricación de las piezas en verde .....	23
Figura 3.3. Ciclo de sinterización de los aceros realizado en el dilatómetro .....	24
Figura 3.4. Esquema de medidas para el cálculo de la densidad por el método de Arquímedes.....	25
Figura 3.5. Etapas del análisis de porosidad mediante ImageJ: micrografía (izquierda), imagen binarizada (centro) y análisis de la porosidad (derecha).....	26
Figura 4.1. Micrografías SEM del polvo de las Aleaciones Maestras (x1200).....	29
Figura 4.2. Distribución del tamaño de partícula para el polvo de las Aleaciones Maestras inferior a 20 $\mu\text{m}$ (izquierda) y entre 45 y 75 $\mu\text{m}$ (derecha) .....	30
Figura 4.3. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC en Ar.....	31
Figura 4.4. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC-MA1 <sub>20</sub> en Ar .....	33
Figura 4.5. Curva dilatométrica y primera derivada de la curva para la sinterización del acero FeC-MA2 <sub>20</sub> en Ar .....	33
Figura 4.6. Cuantificación de los cambios dimensionales por formación de fase líquida en los aceros sinterizados en Ar: Hinchamiento (parámetro $\Delta_1$ ), Contracción (parámetro $\Delta_2$ ) y Cambio dimensional total (parámetro $\Delta_3$ ).....	35
Figura 4.7. Cuantificación de los cambios dimensionales por formación de fase líquida en los aceros sinterizados en Ar y NH: Hinchamiento (parámetro $\Delta_1$ ), Contracción (parámetro $\Delta_2$ ) y Cambio dimensional total (parámetro $\Delta_3$ ).....	38
Figura 4.8. Cuantificación de los cambios dilatométricos de los aceros durante el sinterizado.....	40
Figura 4.9. Densidad de Arquímedes para los aceros sinterizados .....	41
Figura 4.10. Valores posibles para los factores de porosidad $F_{\text{círculo}}$ y $F_{\text{forma}}$ .....	42
Figura 4.11. Representación gráfica de la morfología e irregularidad de los poros en los aceros FeC y FeC-MA1 para poros con tamaño igual o superior a 10 $\mu\text{m}$ .....	43

Figura 4.12. Representación gráfica de la porosidad de los aceros sinterizados en Ar para partículas de tamaño igual o superior al 50% en volumen de la distribución de tamaños de la aleación maestra .....	44
Figura 4.13. Representación del tamaño medio de la porosidad en los aceros sinterizados con Ar para partículas de tamaño igual o superior al 50% en volumen de la distribución de tamaños de la aleación maestra.....	44
Figura 4.14. Microestructuras de los aceros sinterizados en Ar x10 (izquierda) y x50 (derecha) .....	46
Figura 4.15. Microestructuras de los aceros sinterizados en NH x10 (izquierda) y x50 (derecha) .....	47
Figura I. Curvas de dilatometría para las muestras de MA1 y FeC.....	55
Figura II. Curvas de dilatometría para las muestras de MA2 y FeC .....	55



## **ÍNDICE DE TABLAS**

---

Tabla 1.1. Comportamiento de un compacto durante la sinterización con fase líquida en función de la solubilidad entre fases .....	11
Tabla 1.2. Tipos de atmósfera de sinterización según su interacción con el compacto .	16
Tabla 3.1. Composición de los polvos de partida utilizados para la obtención de los sinterizados .....	22
Tabla 3.2. Composición de los aceros propuestos en este estudio .....	23
Tabla 3.3. Ataques químicos empleados para el análisis metalográfico .....	26
Tabla 3.4. Parámetros descriptivos de la porosidad .....	27
Tabla 4.1. Distribución acumulada del tamaño de partícula para el polvo de las Aleaciones Maestras .....	30
Tabla 4.2. Eventos y transformaciones durante el proceso de sinterización con fase líquida .....	32
Tabla 4.3. Cambios dimensionales de los aceros durante el sinterizado .....	34





## REFERENCIAS

---

1. **Oro, R.** *Diseño de Aleaciones Maestras para la Sinterización con Fase Líquida de Aceros al Mn-Si*. 2012.
2. **E. Bernardo, M. Campos, J.M. Torralba.** *Höganäs Chair V - Meeting September 2013*. 2013.
3. **Z. Zhang, K. Frisk, A. Salwén, R. Sandström.** Powder Metallurgy. *Mechanical properties of Fe–Mo–Mn–Si–C sintered steels*. 2004. Vol. 47, 3.
4. **Jonnalagadda, K.** *Influence of graphite type on copper diffusion in Fe-Cu-C PM alloys*.
5. **N. Dautzenberg, H.J. Dorweiler.** Powder Metallurgy International. *Dimensional Behavior of Copper-Carbon Sintered Steels*. 1985. Vol. 17, 6.
6. **Y. Trudel, R. Angers.** International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology. *Properties of Iron Copper Alloys Made from Elemental or Prealloyed Powders*. 1975. Vol. 11, 1.
7. **Oro, R.** *Incorporación eficiente de elementos de aleación en aceros sinterizados de alta resistencia: Aleaciones Maestras*. 2008.
8. **R.M. German, P. Suri, S.J. Park.** Material Science. *Liquid Phase Sintering*.
9. **E. Bernardo, R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba.** *Master alloy compositions for tailoring liquid phases in lean steels*.
10. **R.M. German, P. Suri, S.J. Park.** *Review: Liquid Phase Sintering*. 2009.
11. **German, R.M.** *Sintering Theory and Practice*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : s.n., 1996.
12. **Savitskii, A.** *Liquid phase sintering of the systems with interacting components*. 1999.
13. **E. Bernardo, M. Campos, J.M. Torralba.** *Höganäs Chair V - Meeting February 25-26th 2013*. 2013.
14. Biomateriales. [En línea] 2011. [Citado el: 18 de Septiembre de 2014.] [http://biomateriales.org/blog/wp-content/uploads/2011/09/contact\\_angle.jpg](http://biomateriales.org/blog/wp-content/uploads/2011/09/contact_angle.jpg).
15. **E. Bernardo, R. Oro, M. Campos, J.M. Torralba.** *Design of low-melting point compositions suitable for transient liquid phase sintering of PM steels based on a thermodynamic and kinetic study*.

16. **A. Cias, A.S. Wronski.** Powder Metallurgy Progress. *Comparison of mechanical properties of manganese steels based on sponge and atomised iron powders.* 2007. Vol. 7, 03.
17. **L. Chen, S. Li, A. Ahlin, P.K. Samal, M. Persson.** *Selection of new lubricants and/or machinability enhancers for optimized performance of PM stainless steel .* Yokohama (Japan) : s.n., 2012.
18. UNE-EN ISO 2738:2000. *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta.* 2000.
19. ASM Metals Handbook. *ASM Handbook Committee.* 2004.
20. **Aligizaki, K. K.** Modern Concrete Technology. *Pore structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements.* 2006. Vol. 12.
21. **R. Oro, E. Bernardo, M. Campos, J.M. Torralba.** *Liquid Phase Sintering Control Based on Effective Alloying Design.* 2012.
22. **E. Bernardo, M. Campos, J.M. Torralba.** *Lean steels modified with a new Cu-based master alloy: Influence of process parameters in dimensional and sintering behavior.* 2013.
23. **R.N. Lumley, G.B. Schaffer.** Scripta Materialia. *The effect of solubility and particle size on liquid phase sintering.* Australia : s.n., 1996. Vol. 35, 5.
24. **R.L. Lawcock, T.J. Davies.** Powder Metallurgy. *Effect of carbon on dimensional and microstructural characteristics of Fe-Cu compacts during sintering.* 1990. Vol. 33, 2.
25. **S.J. Jamil, G.A. Chadwick.** Powder Metallurgy. *Investigations and analysis of liquid phase sintering of Fe-Cu and Fe-Cu-C compacts.* 1985. Vol. 28, 2.
26. **C. Gierl, M. Jaliliziyaean, H. Danninger, S. Bengtsson.** *Dilatometry of PM carbon steels in different atmospheres - Deoxidation Effects.* 2009.
27. **H. Danninger, C. Gierl, S. Kremel, G. Leitern, K. Jaenicke-Rössler, Y. Yu.** Powder Metallurgy Progress. *Degassing and deoxidation processes during sintering for unalloyed and alloyed PM-steels.* 2002.
28. **Chen, M.H.** *Liquid phase sintering of iron with copper base alloy powders.* 1976.
29. **Danninger, H.** Powder Metallurgy International. *Pore formation during sintering of Fe-Cu and its effects on mechanical properties.* 1987. Vol. 19, 1.



30. **F. Castro, M. Sarasola, F. Baumgaertner, M. Dougan, S. Mitchell, K. Lipp, H.J. Bender, C. Coffin, J. Dunkley.** *Alloying and sintering behavior of selected iron-graphite-master alloy powder mixtures.*
31. **A. Veiga, F. Castro.** *Master Alloys for High Strength PM Steels.* San Sebastián : s.n.
32. **P.E. Zovas, R.M. German, K.S. Hwang, C.J. Li.** *Journal of Metals. Activated and Liquid-Phase Sintering: Progress and Problems.* 1983.